

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**

**Departamento de Física de Materiales**



**ADSORCIÓN DE  $\text{CH}_3\text{OH}$  SOBRE SUPERFICIES  
MODIFICADAS DE RU (0001)**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR**

**Irene Palacios Rodríguez**

Bajo la dirección del doctor  
Óscar Rodríguez de la Fuente

**Madrid, 2012**

Universidad Complutense de Madrid

Departamento de Física de Materiales

Tesis Doctoral

**Adsorción de  $\text{CH}_3\text{OH}$  sobre superficies  
modificadas de  $\text{Ru}(0001)$**

Irene Palacio Rodríguez

Dirigida por  
Dr. Oscar Rodríguez de la Fuente

Madrid 2012





*A mis padres*



# Índice

<b>Abstract</b>	<b>v</b>
<b>Resumen</b>	<b>vii</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
1.1 Reactividad química en superficies . . . . .	2
1.1.1 Catálisis . . . . .	3
1.1.2 Cinética en superficies . . . . .	6
1.2 Condiciones ideales <i>vs</i> Condiciones reales . . . . .	7
1.3 Rutenio y metanol . . . . .	8
1.4 Modificación de superficies . . . . .	8
1.4.1 Modificación química de superficies. Coadsorción con oxígeno . . . . .	9
1.4.2 Modificación morfológica de superficies. Defectos . . . . .	10
1.5 Estado actual del tema y controversias . . . . .	11
1.6 Objetivos del trabajo presentado . . . . .	12
1.7 Organización del trabajo presentado . . . . .	13
<b>2 Técnicas Experimentales</b>	<b>15</b>
2.1 Técnicas experimentales . . . . .	16
2.1.1 QMS . . . . .	16
2.1.2 AFM . . . . .	17
2.1.3 Bombardeo iónico . . . . .	18
2.1.4 LEED . . . . .	19
2.1.5 AES . . . . .	21
2.1.6 Elementos del sistema . . . . .	23
2.1.7 IRAS . . . . .	24

2.2	Muestras y gases empleados . . . . .	34
2.2.1	Muestra de Ru(0001) . . . . .	34
2.2.2	Procedimiento de limpieza del Ru(0001) . . . . .	35
2.2.3	Muestra de Pt(111) y procedimiento de limpieza . . . . .	36
2.2.4	Gases utilizados en los experimentos . . . . .	36
<b>3</b>	<b>Diseño, montaje y puesta a punto del sistema experimental</b>	<b>39</b>
3.1	Espectrómetro de infrarrojo en Transformada de Fourier: <i>Vertex 80V</i> . . .	40
3.2	Sistema experimental . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Adsorción de metanol sobre Ru(0001)</b>	<b>53</b>
4.1	Introducción . . . . .	54
4.2	Descomposición de metanol en superficies planas de Ru(0001) . . . . .	55
4.3	Presión <i>vs</i> exposición . . . . .	60
4.4	Adsorción de CO sobre una superficie plana de Ru(0001) . . . . .	61
4.5	Coadsorción de H <sub>2</sub> +CO y O <sub>2</sub> +CO sobre una superficie plana de Ru(0001) .	67
4.6	Ruptura del enlace C-O . . . . .	69
4.7	Adsorción de metanol sobre una superficie plana de Ru(0001) con impurezas de carbono . . . . .	75
4.8	Descomposición de metanol sobre superficies de Ru(0001) con defectos . . .	76
4.8.1	Caracterización estructural de superficies de Ru(0001) con defectos . . . . .	77
4.8.2	Adsorción de metanol y CO sobre superficies de Ru(0001) con defectos . . . . .	81
4.9	Descomposición de metanol sobre Pt(111) . . . . .	83
4.10	Conclusiones . . . . .	87
<b>5</b>	<b>Coadsorción de oxígeno y metanol sobre Ru(0001)</b>	<b>89</b>
5.1	Introducción . . . . .	90
5.2	Coadsorción de oxígeno y metanol sobre superficies planas de Ru(0001) . .	90
5.2.1	Coadsorción de oxígeno y formaldehído sobre superficies planas de Ru(0001) . . . . .	93
5.3	Coadsorción de oxígeno y metanol sobre superficies de Ru(0001) con defectos . . . . .	93

---

5.3.1	Coadsorción de oxígeno y formaldehído sobre superficies de Ru(0001) con defectos . . . . .	97
5.4	Discusión de resultados . . . . .	98
5.4.1	Formación de formiato . . . . .	98
5.4.2	Desviación de trayectorias, efecto de <i>steering</i> . . . . .	99
5.4.3	Otras reacciones . . . . .	104
5.5	Conclusiones . . . . .	107
<b>6</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>109</b>
	<b>Lista de acrónimos y fórmulas químicas</b>	<b>113</b>
	<b>Referencias</b>	<b>115</b>



# Abstract

This work has employed a combination of infrared and electron spectroscopies to probe surface species after the adsorption and further evolution of methanol on Ruthenium (0001). Two are the principal contributions of the present work to the rather extensive literature on that system. On the one side, the research described here has been conducted under conditions which intend to replicate those existing in real catalysts. Starting with pressures in the ultrahigh vacuum range, continuous exposures at increasing pressures up to  $1 \times 10^{-2}$  mbar have been carried out. The surfaces have been subjected to exposures as long as  $2 \times 10^7$  L and a state practically corresponding to saturation under those conditions has been reached and investigated. For much the same reason, the temperature has been maintained around 300 K. On the other side, the behavior of smooth flat surfaces has been compared to that of modified surfaces in which a high density of surface steps has been introduced in a controlled way and the role of these defects in activating new reactions paths investigated. Furthermore, a set of experiments has been performed in which the Ruthenium surface has been exposed to oxygen co-adsorbed with methanol and the results analyzed in terms of the corresponding chemical modification of the Ruthenium surface.

To carry out those studies, we have designed and built up a new ultrahigh vacuum system which includes the FT-IRAS technique. The experimental system is composed of two ultrahigh vacuum chambers: a preparation chamber with some common surface analytical and preparation techniques and an infrared cell (connected to but isolated from the main chamber) where Fourier-Transform Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy (FT-IRAS) is carried out. This chamber, routinely kept in ultrahigh vacuum conditions, can also reach higher pressures.

In the case of pure methanol adsorption, the main result is the characterization of a second decomposition path, slower than the usual one, leading to methanol dehydrogenation ending up in CO. This second path involves the breaking of the C-O bond which has



been shown to take place in a species present on the surface at an earlier stage than the resulting CO molecule. Surface defects seem to accelerate both the kinetics of methanol dehydrogenation and C-O scission but do not activate new reaction paths or result in stable intermediates.

On the contrary, surface defects have been shown to dramatically modify the co-adsorption of methanol and oxygen on the Ruthenium surface. Formate is unequivocally detected but only on those surfaces that are rich in surface steps, through prior ion bombardment. Formate is shown to originate from the oxidation of intermediates species and is found to be remarkably stable. Further experiments of exposure of the same surface to coadsorption of oxygen and formaldehyde strongly suggest that formaldehyde is actually the species being oxidized to formate. On the other hand, methoxy radicals also found after co-adsorption of the bombarded surface are not likely to be in the path of formate formation. Whereas formate and methoxy are not stabilized on flat surfaces, the latter seem to favour the production of formaldehyde and, most probably, formyl. The possible role of steering effects has also been evaluated and it has been found that the density of landing places of the incoming methanol molecules around the surface steps, and the corresponding probability of species oxidation at the steps, can substantially increase due to those effects.

# Resumen

En este trabajo hemos realizado un estudio, mediante espectroscopías de infrarrojo y de electrones, de las especies adsorbidas en superficie y su evolución durante la descomposición de metanol sobre rutenio (0001). A continuación, se describen las principales contribuciones que hemos realizado a este amplio tema de estudio. Por una parte, la investigación aquí descrita se ha realizado bajo condiciones que hemos tratado que sean cercanas a las existentes en la catálisis real. El rango de presiones con el que hemos trabajado abarca desde el ultra-alto vacío hasta los  $1 \times 10^{-2}$  mbar. Las superficies han sido expuestas a exposiciones de hasta  $2 \times 10^7$  L, llegando a un estado que corresponde prácticamente a la saturación y que ha sido estudiado con detenimiento. Por razones similares, la temperatura se ha mantenido alrededor de los 300 K. Por otra parte, hemos comparado el comportamiento de superficies planas con el de superficies modificadas, en las que una gran densidad de escalones han sido generados de modo controlado. Así, hemos estudiado el papel de estos defectos a la hora de activar nuevos caminos de reacción. Además, hemos llevado a cabo otro conjunto de experimentos coadsorbiendo oxígeno y metanol sobre la superficie de rutenio, y hemos analizado estos resultados en términos de modificación química de la superficie de rutenio.

Para la realización de los experimentos hemos diseñado y construido un nuevo sistema de ultra-alto vacío que permite la incorporación de la técnica FT-IRAS. El sistema experimental está compuesto por dos campanas que trabajan en el rango de presiones del ultra-alto vacío: una campana de preparación que incluye varias técnicas típicas de caracterización superficial, y una cámara de infrarrojo (conectada pero aislada de la campana principal) donde se llevan a cabo los experimentos de espectroscopía de infrarrojo. Esta cámara, normalmente en ultra-alto vacío, puede alcanzar altas presiones.

En el caso de la adsorción de metanol, el resultado principal es la caracterización de una segunda vía de descomposición, más lenta que la conocida deshidrogenación cuyo producto

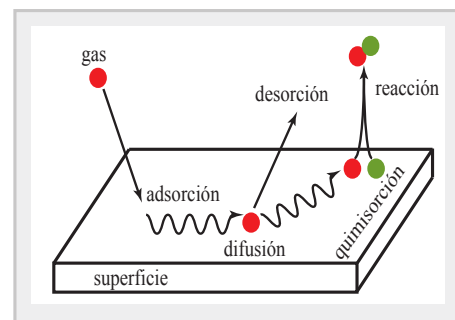
final es el CO. En el segundo camino está involucrada la ruptura del enlace C-O, que deja la superficie recubierta, principalmente, de carbono y oxígeno. Observamos indicios de que los defectos superficiales aceleran ambos caminos de reacción (ruptura del enlace C-O y deshidrogenación) pero no activan nuevos caminos de reacción ni estabilizan intermedios.

En cambio, mostramos que los defectos sí influyen drásticamente en la coadsorción de oxígeno y metanol sobre la superficie de rutenio. Se detecta formiato, pero sólo en aquellas superficies con una gran densidad de escalones, producidos mediante bombardeo iónico. El formiato se origina por la oxidación de los intermedios de reacción y se estabiliza en la superficie. Los experimentos de coadsorción de oxígeno y formaldehído, muestran que es este último el que se oxida produciendo formiato. Por otra parte, los radicales metoxi, detectados también durante la coadsorción en las superficies bombardeadas, no parecen estar involucrados en el camino de formación del formiato. Mientras que ni el formiato ni el metoxi se estabilizan en las superficies planas, este último sí parece favorecer la producción de formaldehído y, muy probablemente, de formil. También hemos estudiado el posible papel de los efectos de *steering*, demostrando que la concentración de puntos de llegada de las moléculas de metanol a la cercanía de los escalones es mucho mayor que en las terrazas, lo que aumenta la probabilidad de que sea en los escalones donde se produce la oxidación de las especies.

# Capítulo 1

## Introducción

*Comprender y controlar la reactividad química de las superficies es uno de los objetivos principales de la Ciencia de Materiales. En este capítulo se introducirán algunos de los conceptos de la fisicoquímica de superficies, como la catálisis heterogénea. Además, se revisarán alguna de las investigaciones realizadas acerca de la reactividad del sistema de estudio propuesto en este trabajo: Metanol-Rutenio.*



## 1.1 Reactividad química en superficies

La superficie, en terminología científica, es la frontera que separa al material del entorno que lo rodea. Por tanto es la superficie la que se ve influida más directamente por las interacciones que se dan entre dicho material y su entorno. A nivel atómico, son precisamente los átomos que se encuentran en la superficie los que se ven afectados directamente por los diferentes entornos químicos (pues pierden parte de sus vecinos y quedan infra-coordinados) y los que pueden sufrir cambios en su estructura electrónica y atómica. Es decir, los átomos más superficiales son los que en principio presentan una mayor reactividad química. La reactividad química es una propiedad fundamental de las superficies por medio de la cual tienen lugar importantes procesos químicos, biológicos y tecnológicos que a su vez dan lugar a muy diversas aplicaciones. Actualmente, uno de los objetivos principales de la fisicoquímica de superficies es comprender y controlar a nivel molecular las reacciones químicas superficiales<sup>1</sup> y de esta forma mejorar futuras aplicaciones. Dentro de estas aplicaciones destacamos las siguientes:

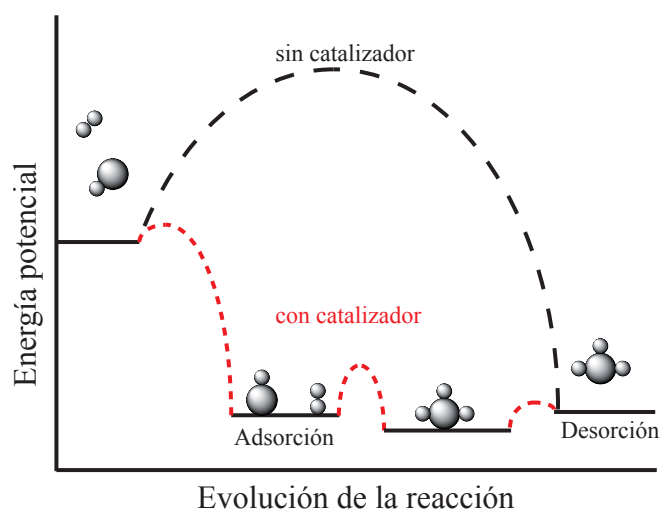
- *Tecnología de semiconductores.* En los últimos años, ha habido un gran avance tecnológico de dispositivos y circuitos integrados. Estos avances se deben a su vez a la mejora en el crecimiento epitaxial de láminas delgadas, a la deposición química en fase vapor, al dopado, etc. El desarrollo de estos procesos abre un gran campo en la fisicoquímica de superficies. Los efectos electrónicos en el sustrato, se consideran una consecuencia directa de las modificaciones químicas de la superficie. En un trabajo muy reciente realizado por Bent *et al.*<sup>2</sup> se realiza un estudio acerca de la modificación de la reactividad de superficies de semiconductores mediante la funcionalización de las mismas con aminas.
- *Tecnología médica.* Existen un gran número de aplicaciones relacionadas con los biosensores<sup>3</sup> y los biomateriales.<sup>4</sup> Las reacciones que se producen en la superficies de estos materiales, la biocompatibilidad, la especificidad, por poner algunos ejemplos, implican un gran control de las propiedades fisicoquímicas de la superficie.
- *Tecnología de la anticorrosión.* La corrosión es uno de los principales problemas en muchas aplicaciones ya que tiende a degradar el material, impidiéndole realizar la función para la que estaba diseñado. Se produce precisamente por la gran reactividad química que presentan, en general, las superficies. Muchos estudios actuales se centran en evitar la corrosión, por ejemplo utilizando procesos químicos de superficie

que recubran al material de una capa anticorrosiva.<sup>5</sup>

- *Catálisis heterogénea*. Esta última aplicación, dado que es la más relacionada con el trabajo realizado, se explicará con más detalle a continuación.

### 1.1.1 Catálisis

La catálisis por definición es un fenómeno que, sin modificar las condiciones de equilibrio, altera la cinética de las reacciones químicas variando su velocidad o su selectividad o en general las condiciones requeridas para que se produzca la reacción. Un catalizador puede jugar diferentes papeles en una reacción, pero quizá uno de los más importantes es el de reducir la energía necesaria para que se lleve a cabo la reacción química (la energía de activación). En la Figura 1.1 se muestra un esquema de una reacción con catalizador y una sin catalizador. Se puede comprobar la diferencia de energías de activación necesarias para que la reacción tenga lugar. La catálisis es un proceso presente en muchos aspectos de la vida, tanto en el terreno de la biología, como en el tecnológico o en el de los procesos químicos. Algunos ejemplos más concretos dominados por la actividad catalíti-



**Figura 1.1.** Esquema de la evolución de una reacción química sin catalizador (línea negra) y con catalizador (línea roja). Los catalizadores ofrecen una ruta alternativa para llegar al producto final que normalmente implica una menor energía de activación.

ca son: la tecnología energética (refinamiento del petróleo, pilas de combustible, procesos

Fischer-Tropsch,<sup>6</sup> biodiesel<sup>7</sup>), los procesos biológicos (procesos catalíticos de la enzimas<sup>8</sup>) o medioambientales (fotocatálisis<sup>9</sup>). Entender a nivel atómico cómo funcionan este tipo de reacciones y cómo pueden mejorarse o alterarse *a la carta* es uno de los retos principales de muchas disciplinas (ingeniería química, biomedicina, ciencia de materiales...).

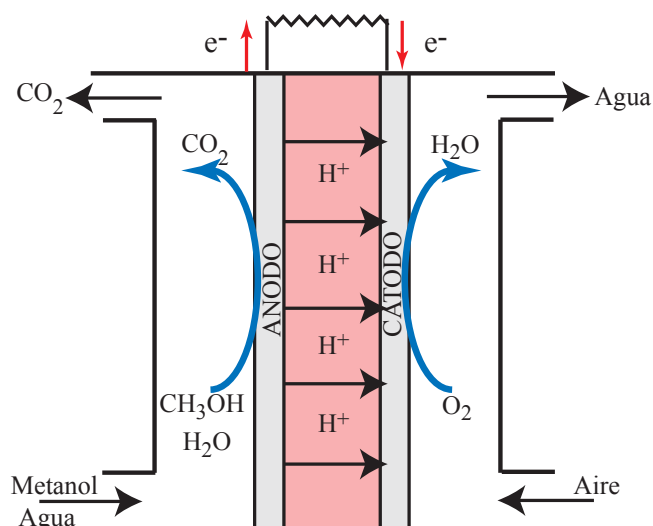
La catálisis se divide básicamente en:

- **Catálisis homogénea.** Cuando el catalizador y los reactivos se encuentran en la misma fase (por ejemplo la formación y destrucción de  $O_3$  en la estratosfera).
- **Catálisis heterogénea.** El catalizador y los reactivos se encuentran en fases diferentes (ej: sólido y gas). Esta última está involucrada en muchos procesos importantes de la industria química y de la energética. Uno de los ejemplos más importantes de la aplicación de la catálisis heterogénea en el plano tecnológico son las pilas de combustible.

### Pilas de combustible de metanol

Como ya se ha dicho, la catálisis tiene muchas aplicaciones. Una de ellas, las más relacionada con este trabajo, son las pilas de combustible. El concepto de pila de combustible es muy parecido a lo que conocemos por batería. Convierten directamente energía química en energía eléctrica.<sup>10</sup> Las pilas de combustible tienen un ánodo y un cátodo separados por un electrolito. En el ánodo es donde tiene lugar la reacción de oxidación. Los electrones que se obtienen se utilizan para producir la reacción de reducción que se da en el cátodo. Existen diferentes tipos de pilas de combustible: las alcalinas (AFC), las que su electrolito es un polímero (PEMFC), las de ácido fosfórico (PAFC)... Dentro de la familia de las pilas de combustible de membrana polimérica (Polymer-electrolyte membrane fuel cells o PEMFC) podemos distinguir otros tres tipos de pilas: Las PEMFC que utilizan hidrógeno, las IMFC o pilas de combustible de metanol indirectas que aunque utilizan metanol como combustibles, no lo introducen directamente en la pila, sino que previamente descomponen la molécula de metanol en un compartimiento externo, y las pilas de combustible de metanol directas (DMFC), estas últimas sí utilizan el metanol directamente como combustible. Estas pilas transforman la energía química liberada en la reacción de combustión del hidrógeno y del oxígeno en energía eléctrica. El hidrógeno, que utilizan como combustible, proviene de la deshidrogenación del metanol. El producto de esta reacción es agua y una emisión de dióxido de carbono baja, lo que implica que las pilas de combustible representan una alternativa en el panorama energético actual.<sup>11</sup> En la Figura

1.2 se representa un esquema del funcionamiento de una pila de combustible de metanol directa. Las reacciones que tienen lugar en una DMFC son las siguientes:



**Figura 1.2.** Esquema del funcionamiento de una pila de combustible de metanol directa (DMFC). Se introduce en la pila una disolución de metanol y agua. En el ánodo se produce la reacción de oxidación, cuyo producto es el  $\text{CO}_2$ . Los protones producidos en esta reacción pasan a través de la membrana hasta llegar al cátodo, donde junto con el oxígeno del aire producirán la reacción de reducción. El producto final de esta última reacción es agua. Los electrones se transportan del ánodo al cátodo a través de un circuito externo.

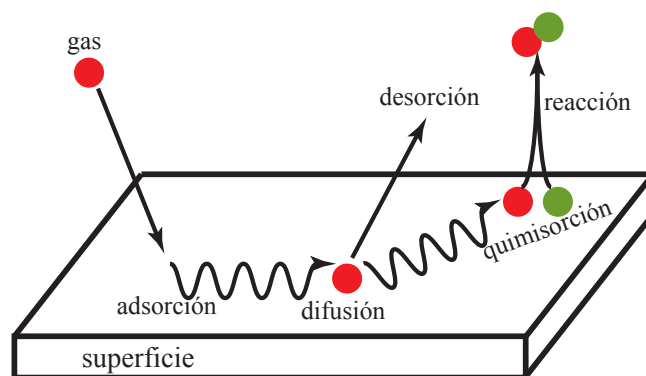
- Reacción de oxidación (ánodo):  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$
- Reacción de reducción (cátodo):  $\frac{3}{2}\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$

Para que esta reacción química se lleve a cabo de forma industrial, se utilizan catalizadores de aleaciones de platino y rutenio. El problema es que el CO, en una de las reacciones intermedias, principalmente en la deshidrogenación del metanol ( $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CHO} \rightarrow \text{CO}$ ), puede envenenar las zonas activas del catalizador (sobre todo el Pt), desactivándolo. De ahí que los estudios actuales se centren en buscar el catalizador ideal y por tanto haya un gran interés por estudiar esta reacción a nivel molecular.



### 1.1.2 Cinética en superficies

El propósito de la ciencia de superficies al estudiar la catálisis heterogénea es entender su funcionamiento a nivel atómico. El proceso de la catálisis en superficies implica varios pasos elementales que se producen sucesivamente y que incluyen: adsorción, difusión superficial, rupturas o formaciones de enlaces y desorción de los productos finales<sup>12</sup> (Figura 1.3). La adsorción se produce cuando una molécula queda ligada a la superficie. Si el enlace entre molécula y superficie se produce mediante enlaces débiles de tipo Van-der-Waals, el proceso se llama fisisorción. Si por el contrario, se produce un enlace químico fuerte en el que la estructura electrónica de ambas partes se ve afectada y además se produce transferencia de carga, entonces el proceso se llama quimisorción.



**Figura 1.3.** Esquema de un proceso típico de catálisis superficial en el que se incluyen los pasos más típicos. Primero, la molécula de gas se adsorbe en la superficie y se difunde a través de ella. Llegado este punto puede volver a desorberse o seguir difundiéndose hasta encontrar otra molécula adsorbida. Ambas moléculas podrían unirse y finalmente desorberse.

Las reacciones superficiales y más concretamente las reacciones bimoleculares (en la superficie de metales de transición) pueden explicarse por estos dos mecanismos:

- Mecanismo *Langmuir-Hinshelwood*. Ambas moléculas se adsorben y reaccionan en la superficie.<sup>13</sup> Por ejemplo la oxidación de CO sobre Pd(111) se explica por este mecanismo.<sup>14</sup>
- Mecanismo *Eley-Rideal*. Solo una de las moléculas se adsorbe. La otra reacciona con la primera desde su fase gas, sin adsorberse. Por ejemplo la reacción de deuterio y

ciclohexano sobre Cu(111).<sup>15</sup>

## 1.2 Condiciones ideales *vs* Condiciones reales

Se pueden hacer dos aproximaciones diferentes en el estudio de los procesos de reactividad superficial: un estudio en las condiciones más reales posibles o estudiar un modelo bajo condiciones controladas. Ambas aproximaciones tienen sus ventajas y sus desventajas. Realizar un estudio muy real de la catálisis, por ejemplo variando parámetros estructurales como el tamaño de las partículas, dará información muy directa para las aplicaciones. El estudio será relevante a nivel macroscópico. Si se realiza un estudio de un sistema modelo, podremos en cambio conocer a escala atómica los detalles. Este tipo de estudios, típicos de la Ciencia de Superficies, se realizan normalmente en condiciones de ultra-alto vacío (UHV) y con monocristales, por lo que, en cierta manera, es más fácil aislar los parámetros críticos involucrados en el proceso y variar el o los que interesen. Evidentemente estas condiciones experimentales distan mucho de los procesos industriales, tanto en presión (*pressure gap*) como en composición (*material gap*). Precisamente Bent<sup>16</sup> explica las dificultades al imitar aspectos de la catálisis heterogénea en estudios de UHV en monocristales. Por ejemplo unas de las dificultades de este tipo de estudios radica en los intermedios de reacción, cuyos tiempos de vida en superficie suelen ser muy pequeños y por tanto no detectables mediante espectroscopías. El no poder estudiar de forma precisa los intermedios de reacción implica que tampoco pueden identificarse con exactitud los diferentes pasos elementales de una reacción. Aún así, en algunos casos el modelo es capaz de explicar el fenómeno real, como en la síntesis de amoníaco en Fe<sup>17</sup> o Ru,<sup>18</sup> por lo que en estos sistemas los *gaps* pueden no ser determinantes. Habiendo citado el proceso de la síntesis de amoníaco sobre Fe, merece una mención especial G. Ertl, ganador del Premio Nobel de Química en 2007, por haber llevado a cabo, entre otros, este último trabajo aquí mencionado.<sup>19,20</sup> En otros estudios, se intentan acortar estos *gaps* realizando los experimentos, por ejemplo, a altas presiones,<sup>21</sup> o creando defectos superficiales<sup>22,23</sup> o utilizando temperaturas cercanas a la ambiente (como nosotros hacemos en este trabajo) pero siempre sin perder de vista los detalles atómicos del proceso en la superficie.

### 1.3 Rutenio y metanol

En concreto, en este trabajo se estudiará el sistema metanol-rutenio. La elección de la molécula de metanol se debe principalmente a dos motivos:

- Desde el punto de vista experimental, el  $\text{CH}_3\text{OH}$  o metanol, es la molécula de alcohol más pequeña, pero a su vez tiene tres enlaces moleculares diferentes: C-O, C-H y H-O. Es una molécula modelo, por tanto muy útil en los estudios de investigación básica.
- Desde el punto de vista de aplicaciones tecnológicas, es uno de los componentes básicos de las pilas de combustible de metanol directas (DMFC's). Además es un material clave en la industria, precursor de otros muchos, como por ejemplo el formaldehído.

Por otra parte, la elección del rutenio se debe a que:

- Desde el punto de vista científico, se sabe que en la superficie de rutenio tiene lugar la deshidrogenación completa del metanol, cuyo producto final es el CO.
- Por otra parte, y desde el punto de vista tecnológico, el rutenio forma parte de los catalizadores de las DMFC's, entre otros procesos catalíticos.

Estas razones, convierten al estudio de la interacción del metanol con superficies de sólidos en un tema de gran interés. Las interacciones del metanol con los metales de transición son de las más estudiadas, como por ejemplo en superficies de Pt,<sup>24,25</sup> Pd,<sup>26,27</sup> Rh,<sup>28</sup> Co,<sup>29</sup> y Mo<sup>30</sup> entre otros. Muchos han sido los grupos que han estudiado la reactividad química del metanol adsorbido en Ru(0001), tanto en superficies limpias<sup>31-39</sup> como en superficies recubiertas de oxígeno.<sup>40-42</sup> Estas últimas motivadas sobre todo por el estudio de estabilización de intermedios de reacción como el formaldehído.

### 1.4 Modificación de superficies

El hecho de buscar un catalizador *ideal*, implica no sólo entender las reacciones catalíticas básicas, sino también estudiar cuáles son los parámetros que pueden afectarlas. Restrigiéndonos al ámbito de las superficies, podemos estudiar si las modificaciones tanto químicas como morfológicas dan lugar a nuevos caminos de reacción o a la estabilización de intermedios de reacción. El control de los caminos de reacción es un tema clave en la

ciencia de superficies y en la catálisis heterogénea. Por eso, entender el papel que juegan los elementos que modifican la reactividad en una superficie metálica es tan importante.

Todas estas modificaciones no son más que claros ejemplos del intento de acercamiento que tiene la ciencia básica de superficies al mundo real de los catalizadores, o como ya habíamos visto, el intento de acortar los *gaps* existentes.

#### 1.4.1 Modificación química de superficies. Coadsorción con oxígeno

La modificación química de superficies trata de mejorar las propiedades de la superficie. Uno de los ejemplos más interesantes de este tipo de modificación superficial es la funcionalización de superficies. La funcionalización está estrechamente relacionada con la biocompatibilidad. Por ejemplo, la adhesión celular mejora en las superficies de dióxido de titanio cuando éstas han sido modificadas químicamente.<sup>43</sup> Por supuesto, la actividad catalítica también se ve mejorada por estas modificaciones.<sup>44</sup> Muchas son las especies que pueden mejorar o variar la reactividad química de un material, por ejemplo el cianuro,<sup>45</sup> el azufre...<sup>46</sup>

Uno de los elementos sobre el que más estudios hay en la modificación de la reactividad superficial es el oxígeno. Su efecto principal es que aumenta la acidez de la superficie, debido a su gran electronegatividad. Es decir, tiene mucha capacidad para adsorber moléculas donoras de electrones, como por ejemplo el metanol.

Las modificaciones en muchos metales de transición del grupo VIII inducidas mediante adsorción de oxígeno alteran la actividad química de la descomposición de metanol (a CO y H<sub>2</sub>).<sup>47</sup> Wachs *et al.*<sup>48</sup> estudiaron la adsorción de metanol sobre Ag(110), su conclusión principal es que en la superficie limpia la adsorción de metanol es mucho menor que cuando la superficie está oxigenada. Por su parte, Bowker *et al.*<sup>49</sup> realizaron un estudio de adsorción de metanol en superficies de Cu(110). Nuevamente ven diferencias entre la superficie limpia y la recubierta con oxígeno. Su conclusión es que cuando la superficie está recubierta de oxígeno aumentan las especies de la deshidrogenación. Otro ejemplo de cómo modifica la reactividad química el oxígeno lo encontramos en el trabajo de Endo *et al.*,<sup>50</sup> en el cual se coadsorbe oxígeno y metanol sobre Pt(111). En este caso, el oxígeno molecular adsorbido es el responsable de la oxidación del metanol a formiato. A bajas temperaturas, y en ciertos metales como Ag(111),<sup>51</sup> Cu(100)<sup>52</sup> o Au(110)<sup>53</sup> la descomposición de metanol a metoxi aumenta si se realiza sobre una superficie en la que se ha coadsorbido oxígeno previamente.

El sistema metanol/rutenio también se ve afectado por el oxígeno. En el caso particular

del Ru(0001), el oxígeno forma una estructura  $(2 \times 2)$ -O para recubrimiento de 0.25 MC<sup>54, 55</sup> y una  $(2 \times 1)$ -O para un recubrimiento de 0.5 MC<sup>56</sup> a temperatura ambiente. Estudios de la adsorción de metanol en Ru(0001) limpio y recubierto con oxígeno, sugieren que el oxígeno ordena las moléculas de metoxi y tiene un efecto de bloqueo en la deshidrogenación del metanol.<sup>33</sup> Por otra parte, Hrbeck *et al.*<sup>57</sup> comparan la adsorción de metanol sobre dos superficies de Ru(0001): una limpia y otra recubierta de oxígeno. En la limpia la descomposición de metanol tiene dos caminos: deshidrogenación y ruptura del enlace C-O. En la recubierta con oxígeno el segundo camino de descomposición (ruptura del enlace C-O) no es muy significativo. La modificación de la superficie de Ru(0001) con oxígeno induce también a la estabilización de intermedios de reacción. Por ejemplo Barros *et al.*,<sup>41</sup> en su estudio a baja temperatura de la adsorción de metanol sobre una superficie de Ru(0001) recubierta con oxígeno, observan la estabilización de intermedios de reacción como el formaldehído, el formil y el formiato.

#### 1.4.2 Modificación morfológica de superficies. Defectos

El concepto de *zonas o sitios activos* como sitios en la superficie donde preferentemente tienen lugar las reacciones catalíticas, fue introducido por Taylor<sup>58</sup> en el año 1925. Muy relacionado con este tema se encuentra el ya mencionado *material gap*: el hecho de que la superficies de los materiales reales tengan normalmente una morfología muy diferente a las superficies modelo que se utilizan en las investigaciones a nivel básico.<sup>59</sup> Las superficies de los catalizadores reales, normalmente formadas por nanopartículas, muestran una gran densidad de defectos cuya complejidad raramente puede reproducirse con la superficie de un monocristal.

El papel de superficies con defectos bien caracterizadas en relación con la reactividad química de una superficie ha sido estudiado ya en varias ocasiones.<sup>59</sup> Un estudio detallado de superficies con defectos permite tener un mayor control sobre la mejora de la actividad catalítica. Muchos de los trabajos ya realizados se centran en el estudio del papel de los defectos (por ejemplo de los escalones) es la adsorción de gases. Por ejemplo, se ha demostrado que durante la adsorción de metanol sobre nanopartículas de Pd, se produce la ruptura del enlace C-O preferentemente en los escalones y en los bordes de los mismos.<sup>23</sup> Se han obtenido resultados similares en una superficie de rutenio donde se ha visto que el CO se adsorbe de forma molecular en la terrazas y en cambio se disocia en los escalones.<sup>60</sup> Por otra parte, son menos frecuentes los estudios sobre defectos que catalicen reacciones

superficiales. Aún así, y centrándonos únicamente en Ru(0001) podemos encontrar estudios sobre defectos y/o escalones que catalizan la formación de agua<sup>61</sup> o el crecimiento de óxidos en superficies.<sup>62</sup> Finalmente, también es interesante mencionar que tanto desde el punto de vista teórico<sup>63</sup> como experimental,<sup>22</sup> los escalones parecen ser el sitio donde se acumula el oxígeno activo para oxidar el CO.

## 1.5 Estado actual del tema y controversias

A pesar de que el sistema elegido para este trabajo, CH<sub>3</sub>OH-Ru(0001), es un sistema bastante estudiado, aún existen ciertos puntos de controversia. De la literatura<sup>31-39</sup> se concluye, como resultado general y consensuado, que el metanol se deshidrogena fácilmente en una superficie limpia de Ru(0001), dejado la superficie cubierta con CO. No obstante, hay ciertas discrepancias en lo que se refiere a los mecanismos concretos de esta descomposición y a su cinética de reacción. Por una parte, algunos autores<sup>34</sup> afirman que bajo ciertas condiciones experimentales, durante el camino de deshidrogenación, el carbono estabiliza al formaldehído (CH<sub>2</sub>O, producto intermedio de reacción), hasta temperaturas alrededor de los 420 K. Por otra parte, trabajos más recientes<sup>38,39</sup> no observan la estabilización del formaldehído en esas mismas condiciones.<sup>34</sup> Desde el punto de vista tecnológico, el formaldehído es un producto clave que se obtiene a partir de la oxidación parcial del metanol, es un intermedio muy importante en la síntesis industrial de metanol y en otros muchos procesos tecnológicos. Cualquier condición que estabilice el formaldehído es por lo tanto relevante.

Otro de los puntos discordantes en la descomposición del metanol se refiere a la posible existencia de un segundo camino de reacción relacionado con la ruptura del enlace C-O. Este camino implica la desactivación del catalizador, ya que la superficie queda cubierta de carbono atómico y especies carbonáceas. En la literatura, la activación de este camino, se ha comprobado, entre otros, en Pd(111)<sup>64</sup> y en Ir(111).<sup>65</sup> En el caso del Ru(0001), hay autores<sup>31,34</sup> que corroboran la existencia de este camino, aunque, en estudios muy recientes, Jakob *et al.*,<sup>39</sup> la descartan. Otro de los temas con especial relevancia en este tipo de estudios es la influencia de los defectos en la reactividad química. Son muchos los trabajos que defienden una mejora de la actividad catalítica debida a la presencia de escalones en la superficie. Por ejemplo, la disociación de N<sub>2</sub>, que se produce precisamente en los escalones en la superficie de rutenio.<sup>66</sup> Estudios de DFT (Teoría del Funcional de la Densidad), afirman que es en los escalones de la superficie del Ru(0001) donde se quimi-

sorbe el oxígeno y el nitrógeno.<sup>67</sup> Además, las superficies escalonadas mejoran la actividad catalítica en la oxidación del CO.<sup>63</sup> Los trabajos experimentales, también apoyan esta mejora de la actividad catalítica en la oxidación de CO sobre rutenio, confirmando un mayor recubrimiento local de oxígeno en los escalones.<sup>22</sup> De hecho, trabajos recientes comprueban que la disociación del CO en el rutenio se produce justamente en los escalones.<sup>68</sup> En lo que se refiere a la adsorción de metanol, Schauermaun *et al.*<sup>23</sup> ratifican que la ruptura del enlace C-O durante la descomposición del metanol se produce en los bordes y en los escalones de nanopartículas de Pd. Otros autores,<sup>64</sup> observan la influencia de los defectos en la superficie de Pd(111) en la escisión de este enlace. También ha sido propuesto que la deshidrogenación del metanol en la superficies de Pt(111) tiene lugar exclusivamente en los escalones.<sup>24</sup> Todos estos resultados y discrepancias, hacen que se el estudio de la descomposición del metanol en Ru(0001) sea de gran interés.

## 1.6 Objetivos del trabajo presentado

Los objetivos de este trabajo son:

1. Diseñar y montar un sistema de UHV que permita introducir una nueva técnica de estudio de superficies, la espectroscopía de infrarrojo, junto a las ya existentes.
2. Estudiar la descomposición de metanol sobre una superficie de Ru(0001) plana a temperatura ambiente y exposiciones relativamente altas.
3. Proponer soluciones a la polémica existente sobre los procesos específicos de la descomposición del metanol y la estabilidad de sus intermedios. Estudiar cuáles son los posibles caminos de descomposición de metanol.
4. Estudiar el papel que juegan los defectos en superficie en la descomposición de metanol sobre Ru(0001).
5. Estudiar el papel de las modificaciones superficiales no sólo morfológicas (defectos) sino también químicas (coadsorción con oxígeno) en la descomposición de metanol sobre Ru(0001).

## 1.7 Organización del trabajo presentado

En próximo capítulo (Capítulo 2) se detallarán las técnicas experimentales utilizadas para la realización del trabajo. Son técnicas de estudio de superficies que incluyen diversas espectroscopías, como la espectroscopía Auger o la de infrarrojo, técnicas de difracción como el LEED y técnicas de modificación de superficies como el bombardeo iónico. En el Capítulo 3 se detalla el diseño y el montaje realizado de un sistema de UHV que incluye la técnicas anteriormente citadas. En los dos capítulos siguientes se explican los resultados más relevantes de este trabajo. En el Capítulo 4 se estudia la descomposición de metanol en superficies planas y con defectos de Ru(0001). También se incluyen estudios de la adsorción de CO en superficies planas y con defectos de Ru(0001), desorción de CO sobre una superficie plana de Ru(0001), coadsorción de CO e hidrógeno, coadsorción de CO y oxígeno y adsorción de CO sobre una superficie con impurezas de carbono en una superficie plana de Ru(0001). En el Capítulo 5, se estudia la coadsorción de metanol y oxígeno sobre superficies planas y con defectos de Ru(0001). Finalmente, en el Capítulo 6 se señalan las conclusiones más relevantes de este trabajo.

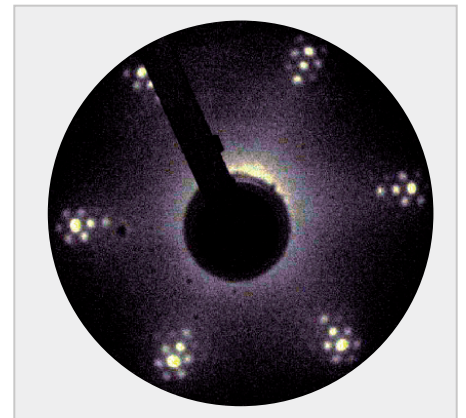




## Capítulo 2

# Técnicas Experimentales

*En este capítulo se encuentran detalladas las técnicas experimentales que han sido utilizadas durante la realización de este trabajo. Se describirá tanto su funcionamiento como su papel en la caracterización y obtención de resultados. Casi todas las técnicas aquí descritas son técnicas de modificación y/o caracterización superficial, es decir, proporcionan información acerca de las primeras capas atómicas del cristal.*



## 2.1 Técnicas experimentales

En esta sección se describen en detalle las técnicas experimentales utilizadas a lo largo de este trabajo, que básicamente son técnicas de caracterización superficial. Es decir, son técnicas que poseen una gran sensibilidad superficial ofreciendo información de las primeras capas atómicas y no del interior del cristal (*bulk*). Las técnicas experimentales de superficies que incluye el sistema pueden dividirse en dos grandes bloques:

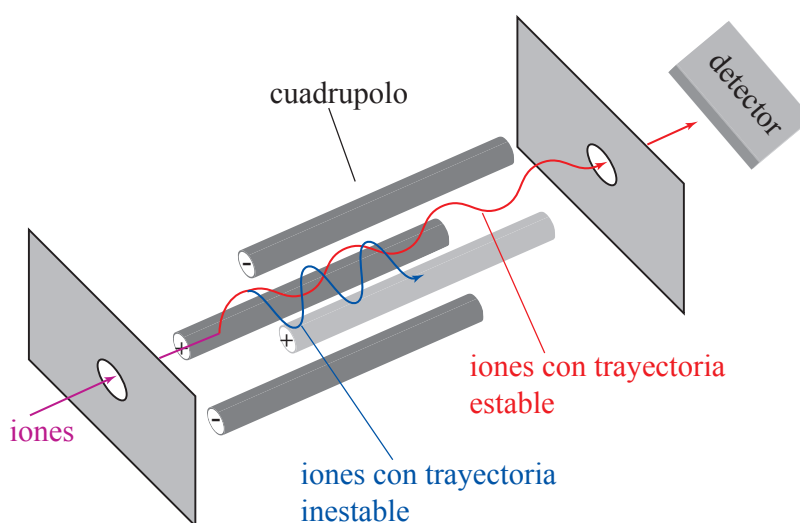
- *Técnicas de modificación de superficies*, como el bombardeo iónico de baja energía.
- *Técnicas de caracterización de superficies*, que a su vez pueden ser divididas en tres grupos:
  - Las que proporcionan información sobre la estructura superficial.
  - Las que proporcionan información sobre la composición química.
  - Las relativas a las propiedades vibracionales o identificación de especies adsorbidas en la superficie.

Aunque no todas, la mayoría de estas técnicas requieren del ultra-alto vacío (UHV) para su funcionamiento, entendiéndose por UHV sistemas con una presión base de  $10^{-10}$  mbar.

### 2.1.1 QMS

El QMS (Quadrupole Mass Spectrometer) o cuadrupolo de masas es un tipo concreto de espectrómetro de masas. Un espectrómetro de masas se utiliza como detector químico de elementos o moléculas. Según el tipo de detector y/o configuración tendrá diferentes aplicaciones. En nuestro caso, se utiliza para detectar la composición química de los gases residuales de la campana. Su mayor utilidad es por tanto la detección de fugas, aunque también lo utilizamos para controlar la pureza de los gases que introducimos en la campana.

Los elementos básicos de un cuadrupolo de masas son: un filamento, que ioniza los gases de la campana. Estos iones son acelerados hacia lo que le da el nombre de cuadrupolo, cuatro barras que tienen una diferencia de potencial. Esta diferencia de potencial  $V$ , está unívocamente relacionada con la relación carga-masa ( $Q/m$ ) de un ión determinado.<sup>69</sup> Es decir, podemos determinar con exactitud los gases que tenemos en la campana (Figura 2.1). El cuadrupolo utilizado es *VG Quadrupoles de Fisons Instruments*.



**Figura 2.1.** Esquema del funcionamiento de un cuadrupolo de masas (QMS). En un primer paso, el filamento del cuadrupolo ioniza los gases residuales de la campana. Estos iones son acelerados hacia cuatro barras con una diferencia de potencial, lo que realmente se conoce como cuadrupolo. Sólo los iones con una determinada relación de carga-masa llegarán al detector. El cuadrupolo proporciona información sobre la composición química de los gases, tanto residuales como los que se introducen deliberadamente en la campana.

### 2.1.2 AFM

El AFM (Atomic Force Microscope) o microscopio de fuerzas atómicas es una técnica muy versátil de caracterización de superficies. Sus aplicaciones abarcan desde la biología hasta la química, la física, etc. El funcionamiento del AFM está basado en la interacción que se produce entre la punta y la muestra. La punta interacciona con la superficie en contacto o no con la misma, dependiendo del modo de trabajo en que utilizemos el AFM (contacto, no contacto o contacto intermitente). La interacción punta-muestra puede relacionarse con diferentes magnitudes físicas, que ayudarán a su cuantificación, como: la deflexión, la amplitud o la frecuencia de resonancia de la micropalanca.<sup>70</sup>

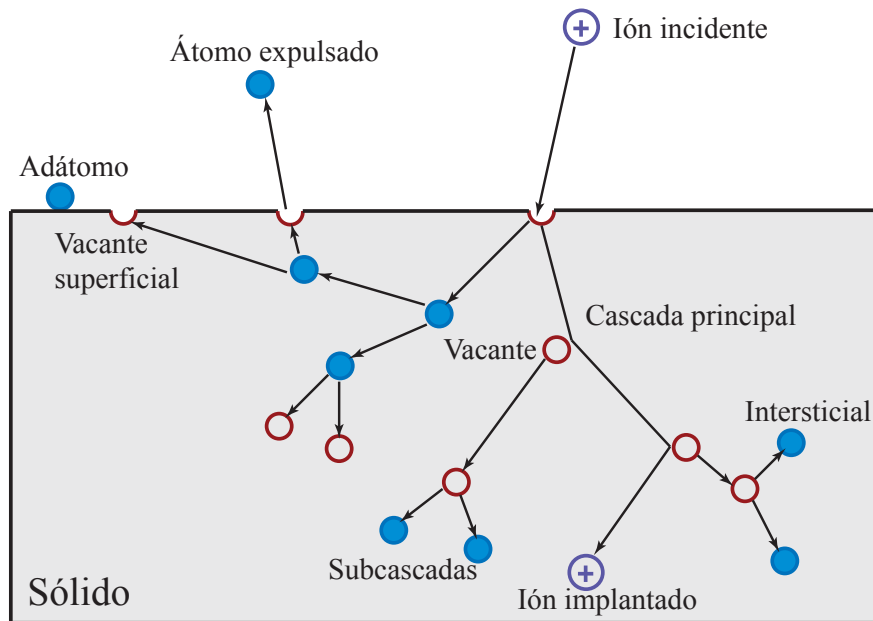
En este trabajo el AFM se ha utilizado para corroborar los daños causados por el bombardeo iónico en la superficie de la muestra de Ru(0001). El AFM utilizado es de la marca *Nanotec* y está controlado por una electrónica modelo *Dulcinea*.

### 2.1.3 Bombardeo iónico

El bombardeo iónico es una técnica de modificación superficial que, en nuestro caso, utiliza gases nobles, ya que no interactúan químicamente con los átomos de la superficie a estudiar. En este trabajo se ha utilizado argón. Los átomos de argón llegan a la cámara de ionización, que se encuentra dentro del propio cañón de iones. Ahí es donde se producen los iones mediante la ionización por impacto de electrones. Los iones son acelerados y deflectados hacia la muestra. Al llegar a la superficie, estos iones eliminan las primeras capas de átomos. Es decir, estamos limpiando la muestra de las posibles impurezas que haya en su superficie. En casi todos los procesos de limpieza de muestras, el bombardeo iónico es uno de los pasos más comunes. Si bien es cierto que la superficie quedará limpia de contaminantes, también es verdad que se obtendrá una superficie rugosa y llena de defectos, sobre todo de escalones. En algunos casos, el hecho de tener una superficie con defectos será necesario para la investigación. Si lo que se necesita es una superficie limpia y ordenada, después del bombardeo iónico habrá que calentar la muestra. Al calentar, se favorece la difusión de los átomos de la superficie, por lo que quedarán ordenados. En la Figura 2.2 se muestra un esquema del daño causado por un bombardeo iónico a baja energía en las regiones más cercanas a la superficie. El ión entra en el material colisionando con un átomo de la red cristalina al que cederá parte de su energía provocándole un desplazamiento fuera del equilibrio. Pero no sólo eso, sino que también inducirá a la formación de defectos, por ejemplo pares de Frenkel (átomo intersticial y vacante). A su vez, los átomos desplazados, moverán de su posición de equilibrio a otros átomos vecinos produciéndose una cascada de sucesos. Por ello, el daño se produce en una región relativamente grande, no así si el bombardeo es de baja energía, en cuyo caso el daño que se produce es menor y la superficie cobra gran importancia en la generación de defectos.<sup>71</sup>

Es importante tener en cuenta que cuando se trabaja con materiales compuestos de varios elementos (ej:  $\text{TiO}_2$ ), puede tener lugar una erosión preferencial. Diferentes elementos implican diferente tasa de arranque, es decir, unos elementos son más fáciles de arrancar que otros. Por tanto cuando se realiza un bombardeo iónico no solo se modifica la morfología de la superficie, sino que también puede modificarse la química.

Pero el bombardeo iónico de superficies no solo se utiliza para limpiar las superficies de impurezas. Los haces iónicos también pueden cambiar las propiedades mecánicas, químicas, ópticas... de los materiales. En nuestro caso el bombardeo iónico también lo utilizamos para inducir defectos en la superficie (en su mayor parte escalones y terrazas). El cañón que



**Figura 2.2.** Esquema de los procesos producidos al incidir un ión sobre un sólido. Se muestra la trayectoria del ión incidente y las cascadas de impacto generadas, que producen tanto intersticiales (bolas azules) como vacantes (círculos rojos).

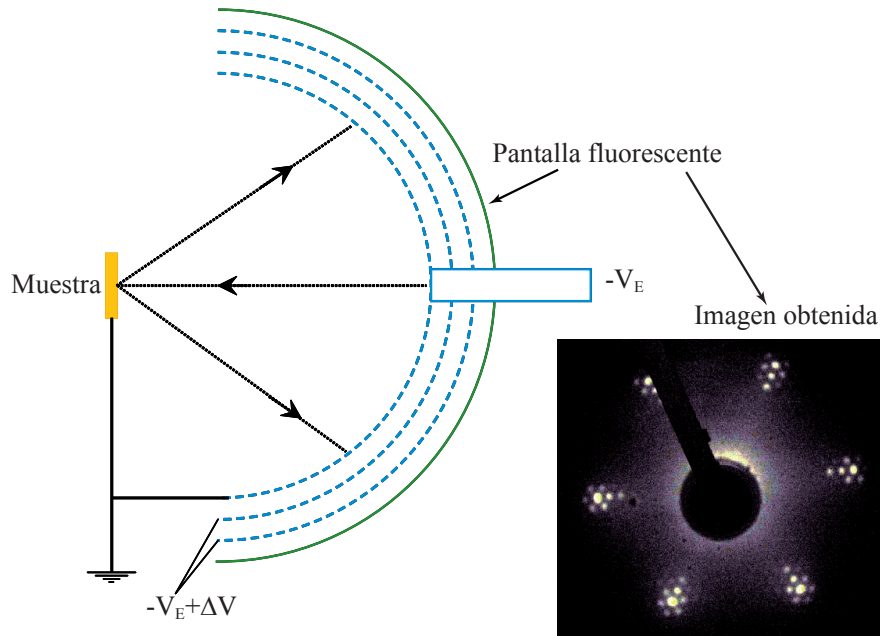
hemos utilizado es de baja y media energía (entre 0.1-5 keV), de *Vacumm Generators EX05*. Además en nuestro sistema y utilizando la propiedad de los campos eléctricos para deflectar iones, tenemos un sistema de barrido tanto en el eje  $x$  como en el  $y$ . Esto implica que podemos bombardear el área de la muestra que queramos, y además nos aseguramos de que este bombardeo sea homogéneo en todo ese área. Por otra parte, tenemos un control sobre el flujo y la dosis que recibe la muestra, ya que tenemos dentro de la campana una caja de Faraday que nos permite medirlos.

#### 2.1.4 LEED

El LEED (Low Energy Electron Diffraction) o difracción de electrones de baja energía, es una técnica de difracción que da información sobre la periodicidad estructural de la superficie. Más concretamente, los diagramas de difracción de LEED muestran la red recíproca de la superficie.<sup>72</sup> Para poder estudiar la estructura de una superficie por difracción se deben cumplir dos condiciones básicas. Por un aparte  $\lambda \leq d$ , siendo  $\lambda$  la longitud de onda de

la radiación y  $d$  la distancia interatómica en la superficie. Por otra parte, el haz incidente no debe penetrar demasiado en el cristal, ya que estamos interesados en la información de la superficie, y no en la del interior del cristal. Por ello, esta técnica es ideal, ya que se utilizan electrones de baja energía (en el rango de 50 a 200 eV), cuyas longitudes de onda son del orden de las distancias interatómicas, como se puede comprobar fácilmente siguiendo la ecuación de *de Broglie* que relaciona estos dos parámetros:

$$\lambda(\text{\AA}) = \sqrt{\frac{150.4}{E(\text{eV})}} \quad (2.1)$$



**Figura 2.3.** A la izquierda, esquema de un LEED. Los electrones que salen del cañón de electrones inciden en la superficie de la muestra. Sólo aquellos que han sido dispersados elásticamente incidirán sobre la pantalla fluorescente del LEED. En esta pantalla aparecerá el diagrama de difracción de la superficie. A la derecha se observa un diagrama de difracción obtenido a una energía de 62 eV de grafeno sobre Ru(0001).

Como se ve en la Figura 2.3, el dispositivo experimental tiene un cañón de electrones que inciden directamente sobre la muestra. Los electrones dispersados en la superficie del cristal pasan a través de las diferentes rejillas del LEED. Estas rejillas, se encuentran a un potencial cercano al del filamento de electrones, y sólo permiten que aquellos electrones dispersados elásticamente incidan sobre la pantalla fluorescente, apareciendo así en la

misma, el diagrama de difracción de la superficie. Cuanto más pequeños e intensos son los puntos que aparecen en la pantalla, más localizados están los átomos en filas ordenadas. El LEED utilizado es un *VG-Microtech 8011*.

Pero con el LEED no sólo se obtiene información de la morfología de la superficie. También se obtiene información sobre los defectos superficiales. Se pueden determinar los parámetros característicos de una superficie rugosa, como la orientación de las facetas, la distribución de terrazas... en grandes áreas superficiales.<sup>73</sup> De hecho, esto último lo utilizaremos para poder caracterizar la superficie bombardeada de Ru(0001) y así dar una estimación de la separación entre escalones.

### 2.1.5 AES

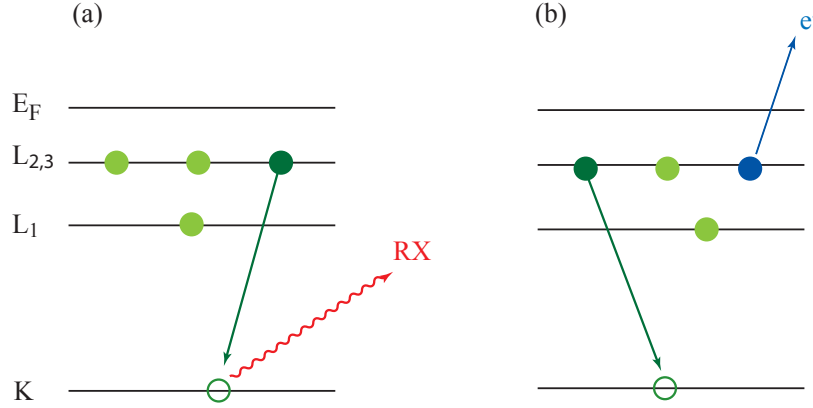
AES (Auger Electron Spectroscopy) o espectroscopía de electrones Auger, es otra de la técnicas de caracterización superficial más comunes. AES permite determinar la composición química de la superficie.

Las espectroscopías de electrones incluyen diversas técnicas (AES, XPS...). Todas ellas tienen en común el hecho de estudiar los electrones emitidos o dispersados de la superficie.

Concretamente, la sensibilidad superficial de AES y XPS, se debe a la intensa dispersión inelástica que se produce para los electrones emitidos en el rango 0-2 keV, que es el rango típico de energías de los electrones AES o XPS analizados, de forma que de todos los electrones AES o XPS emitidos sólo los de las capas atómicas más externas sobreviven y son emitidos y medidos en el correspondiente espectro. Además las energías cinéticas de estos electrones son conocidas y específicas para cada elemento químico de la superficie.

El proceso básico de los electrones Auger consiste en lo siguiente: La muestra se bombardea con electrones que son acelerados a una determinada energía. Cuando uno de estos electrones llega a la muestra, excita los propios electrones de la muestra. Estos electrones salen del átomo por lo que éste pasa a un estado excitado. A continuación el átomo se relaja, volviendo sus electrones a su estado fundamental. La energía sobrante da lugar o bien a un fotón de RX o bien a un electrón secundario o electrón Auger (Figura 2.4). Los fotones de RX dan información química del cristal y de sus superficie (aunque ante esta última no son tan sensibles), mientras que los Auger solo dan información química de la superficie. Este es un proceso competitivo, es decir, o bien se obtiene un electrón Auger o bien un fotón.<sup>74</sup> Dependiendo del aparato de medida se detectarán unos u otros. La





**Figura 2.4.** Procesos esquemáticos de la generación de rayos X (a) y de electrones Auger (b). En ambas figuras, se representan los diferentes niveles de energía del átomo ( $K$ ,  $L_1$ ,  $L_{2,3}$ ) y su nivel de Fermi ( $E_F$ ). Las bolas verdes claras representan los electrones en sus niveles fundamentales. Las bolas verdes oscuras representan el electrón en un estado excitado. Cuando el átomo se relaja, y estos electrones vuelven a su estado fundamental, la energía sobrante dará lugar o bien a un fotón de rayos X (a) o a un electrón Auger (b).

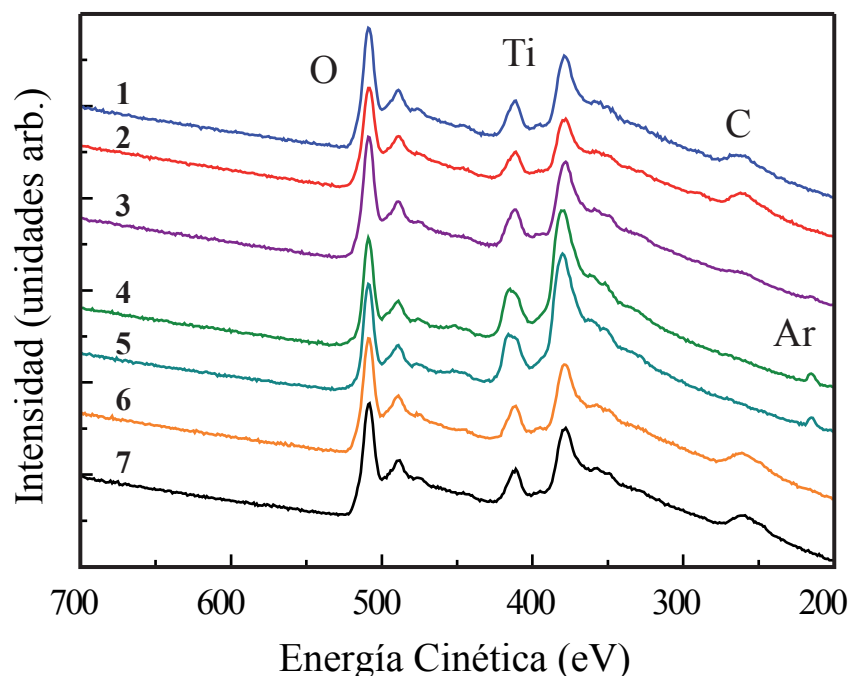
energía cinética de los electrones se expresa como:

$$E_C = E_K - E_{L_1} - E_{L_2} \quad (2.2)$$

dónde  $E_K$ ,  $E_{L_1}$ ,  $E_{L_2}$  son las energías de los niveles  $K$ ,  $L_1$ ,  $L_2$  y  $E_C$  la energía cinética.

El analizador Auger utilizado es un *VG100AX* y el cañón de iones es el modelo *807 electron gun supply* de la marca *Fissons Instruments*. La energía de excitación con la que hemos trabajado es de 3 keV.

En la Figura 2.5 se muestra un ejemplo de espectros Auger. Se trata de una muestra de  $\text{TiO}_2(110)$  con dos zonas bien diferenciadas en su superficie. Una zona plana y estequiométrica, y otra bombardeada con iones de argón, y por tanto rugosa y reducida. Los espectros Auger, están tomados a lo largo de la muestra, y pueden apreciarse diferencias entre los de la superficie bombardeada y la plana. En todos los espectros se observan los picos Auger característicos del oxígeno y del titanio. La diferencia principal, es que en los espectros 3, 4 y 5, pertenecientes a la zona bombardeada, además observamos el pico característico del argón (puesto que bombardeamos con iones de argón). Por el contrario en



**Figura 2.5.** Espectros Auger de una muestra de  $\text{TiO}_2(110)$  en la que sólo la mitad de su superficie se ha modificado tanto química como morfológicamente mediante bombardeo iónico de baja energía (1 keV). Pueden observarse los picos Auger del titanio, el oxígeno, el carbono (contaminante) y el argon (en las zonas en las que la muestra ha sido sometida a bombardeo iónico).

los espectros 1, 2, 6 y 7, pertenecientes a la zona plana, observamos el pico característico del carbono (impureza típica). Además los picos del oxígeno y del titanio son diferentes entre ambas zonas, ya que la estequiometría del  $\text{TiO}_2$  cambia al tratarse de un bombardeo preferencial, que arranca en primer lugar las filas de oxígeno más superficiales.

### 2.1.6 Elementos del sistema

Existen otros elementos dentro de la campana de ultra-alto vacío como por ejemplo el manipulador. Con el manipulador se realiza el posicionamiento de la muestra dentro de la campana transmitiéndose el movimiento del aire al UHV. El manipulador permite el

movimiento lineal en las tres direcciones espaciales, además de la rotación alrededor de su eje y la inclinación de dicho eje. El manipulador cuenta también con un sistema de calentamiento por bombardeo electrónico, que nos permitirá calentar la muestra hasta los 1400 °C necesarios en sus ciclos de limpieza.

El sistema también tiene una barra de transferencia con una precámara. Esta precámara permite introducir y sacar muestras del sistema sin necesidad de romper el UHV.

Para alcanzar la presión base típica en estos sistemas de UHV ( $10^{-10}$  mbar), se utilizan una serie de bombas de vacío que incluyen: bombas rotatorias y turbomoleculares, bomba iónica y sublimadora de titanio.

### 2.1.7 IRAS

La técnica IRAS (Infrared Reflexion-Absorption Spectroscopy) o espectroscopía de reflexión-absorción de infrarrojo se utiliza para estudiar la adsorción de especies en la superficie de sustratos sólidos (normalmente metales, ya que tienen superficies reflexivas).

Previamente a la explicación de esta técnica concreta, es importante tener en cuenta algunas nociones básicas sobre espectroscopía de infrarrojo.

#### Espectroscopía de infrarrojo

La luz infrarroja fue descubierta en el año 1800 por el astrónomo Friedrich Wilhelm Herschel. Herschel estudiaba el espectro de la luz blanca al atravesar un prisma, midiendo con un termómetro el calor emitido por cada color, cuando se dio cuenta de que más allá del rojo se detectaba un aumento de temperatura, a pesar de que aparentemente no había ninguna radiación. Concluyó que debía haber algún tipo de radiación más allá del espectro del rojo, invisible para el ojo humano, a la que denominó infrarrojo.

La espectroscopía molecular se basa en la interacción entre la radiación electromagnética y la materia. Dependiendo de la región del espectro en que se trabaje y por tanto de la energía de radiación utilizada, esta interacción será de diferente naturaleza: excitación de electrones, vibraciones o rotaciones moleculares. La molécula al absorber radiación infrarroja, cambia su estado de energía vibracional y rotacional. En el caso de sólidos (y más concretamente de superficies) sólo se tienen en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional, ya que los rotacionales requieren muy poca energía por lo que sólo es posible observarlos específicamente en muestras gaseosas.

El espectro de infrarrojo se extiende desde  $0.78 \mu\text{m}$  hasta  $1000 \mu\text{m}$  y se divide en

tres zonas: infrarrojo lejano (FIR), donde se producen las absorciones debidas a cambios rotacionales, infrarrojo medio (MIR) donde tienen lugar las vibraciones fundamentales y el infrarrojo cercano (NIR), donde se producen absorciones debidas a sobretonos y combinaciones de las bandas fundamentales<sup>75</sup> (Tabla 2.1).

Región	Transición característica	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Nº de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ (THz)
NIR	Sobretonos y combinaciones	0.78-2.5	12800-4000	380-120
MIR	Vibraciones fundamentales	2.5-50	4000-200	120-6
FIR	Rotaciones	50-1000	200-10	6-0.3

**Tabla 2.1.** Regiones del infrarrojo.

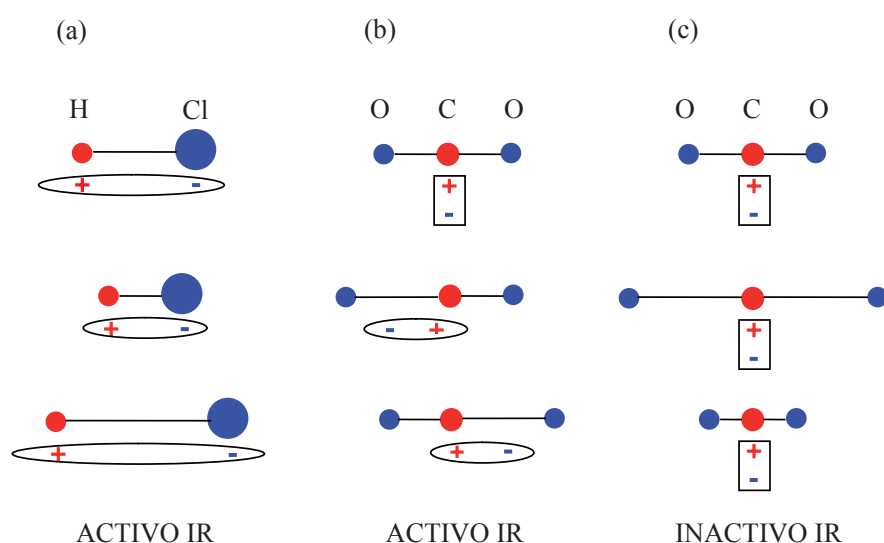
Cuando la radiación incide sobre la muestra puede sufrir diferentes fenómenos: absorción, transmisión y reflexión. La intensidad de la luz transmitida a través de una muestra es menor que intensidad incidente. Una parte de la intensidad incidente se ha reflejado, mientras que la otra ha sido absorbida por la muestra. Teniendo en cuenta estos fenómenos se han desarrollado las siguientes espectroscopías de infrarrojo:

1. *Espectroscopía de infrarrojo de transmisión.* Sólo válida en muestras transparentes. La pérdida de intensidad que se produce cuando la radiación incidente atraviesa la muestra. Está relacionada con la concentración de la especie activa de la muestra.
2. *Reflectancia difusa.* Tiene lugar cuando la luz incide sobre una muestra opaca de superficie irregular. Se puede considerar que la frontera medio-muestra está formada por una serie de pequeñas interfases orientadas en todos los ángulos posibles. La luz infrarroja dispersada es recogida, focalizada y analizada. Se suele utilizar sobre todo para muestras que no se pueden estudiar en transmisión ya que son opacas.
3. *Espectroscopía de reflexión-absorción de infrarrojo (IRAS).* Estudia la luz infrarroja reflejada especularmente por una muestra. La muestra debe de ser por tanto, muy reflexiva, por ejemplo una superficie metálica pulida.
4. *Espectroscopía de reflectancia atenuada (ATR).* Se basa en el fenómeno de reflexión interna y la transmisión de luz a través de un cristal con un elevado índice de refracción. La radiación penetra unas micras más allá de la superficie del cristal donde se produce la reflexión total, en forma de onda evanescente. Si el lado exterior del cristal se coloca sobre un medio absorbente, la luz que viaja a través del cristal se verá atenuada y se puede registrar el espectro de dicho medio.

### Absorción en el infrarrojo y cambio del momento dipolar

La absorción en el infrarrojo sólo puede darse si:

- Se produce un cambio en el momento dipolar de la molécula durante una oscilación de uno de los modos normales.
- La frecuencia asociada con el fotón coincide con la frecuencia natural del movimiento vibracional.



**Figura 2.6.** Ejemplos de modos activos e inactivos a la radiación infrarroja. (a) Molécula de HCl, activa para el infrarrojo debido a su momento dipolar, (b) Molécula de CO<sub>2</sub>, activa para el infrarrojo al producirse una tensión asimétrica que da lugar a un cambio en su momento dipolar, (c) Molécula de CO<sub>2</sub>, inactiva para el infrarrojo ya que una tensión simétrica no da lugar a ningún cambio en el momento dipolar.

Una molécula diatómica con los átomos iguales, en principio, no puede excitarse para vibrar ya que no tiene momento dipolar. Por el contrario, moléculas formadas por diferentes átomos siempre interaccionan con la radiación infrarroja (Figura 2.6 (a)). Si se tiene una molécula sin momento dipolar inicial, podrá excitarse un estado vibracional siempre que se produzca un movimiento antisimétrico del centro de carga, ya que éste dará lugar a un momento dipolar (Figura 2.6 (b)). En definitiva, para que una molécula sea activa para el infrarrojo debe tener asociado un cambio en el momento dipolar. Las vibraciones que no

dan lugar a un cambio de momento dipolar se consideran como inactivas para el infrarrojo (Figura 2.6 (c)).

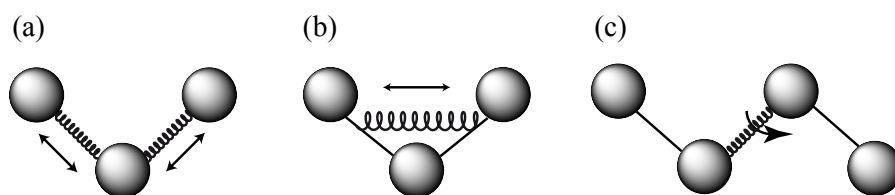
Prácticamente todos los compuestos moleculares pueden manifestar una serie de bandas de absorción. Cada banda corresponde con un movimiento de vibración de un grupo molecular funcional concreto dentro de la molécula. El conjunto constituye la huella dactilar del compuesto. Por tanto, la eficacia de la espectroscopía de infrarrojo se basa en que cada compuesto tiene un comportamiento único frente a la radiación infrarroja. Con la espectroscopía de infrarrojo podemos tanto caracterizar un compuesto, como deducir la presencia de un determinado elemento o grupo funcional o realizar un seguimiento de la evolución de una reacción química.

Existen diferentes tipos de vibraciones moleculares que pueden clasificarse en:

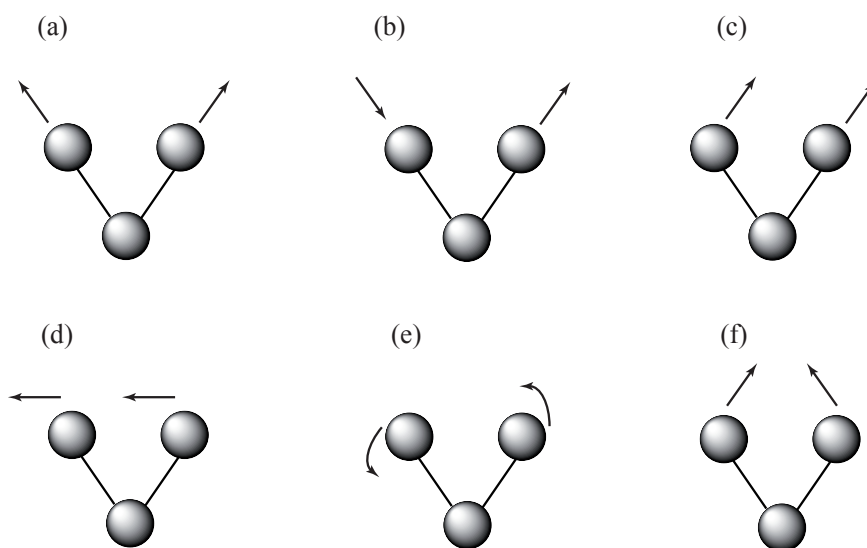
- *Vibraciones de tensión*. Implican movimientos oscilatorios a lo largo del eje del enlace, lo que modifica la distancia de enlace (Figura 2.7 (a)).
- *Vibraciones de deformación*. Incluyen:
  - Vibraciones en las que se produce un cambio en los ángulos de enlace con respecto a un átomo común (Figura 2.7 (b)).
  - Vibraciones en las que se produce el movimiento de un grupo de átomos con respecto al resto de la molécula, manteniéndose los átomos integrantes de este grupo sin cambios, en cuanto a los ángulos y distancias entre sí (Figura 2.7 (c)).

Teniendo esto en cuenta, los tipos de vibración que se observan son (Figura 2.8):

- Tensión simétrica (symmetric stretch)
- Tensión asimétrica (asymmetric stretch)
- Oscilación angular en el plano (scissoring)
- Balanceo en el plano (rocking)
- Balanceo fuera del plano (wagging)
- Torsión fuera del plano (twisting)



**Figura 2.7.** Clasificación de los diferentes tipos de vibraciones moleculares. (a) Vibración de tensión, modifica la distancia del enlace. (b) y (c) Vibraciones de deformación, pueden modificar el ángulo de enlace con respecto a uno de los átomos (b) o pueden modificar tanto el ángulo como la distancia del enlace de un grupo de átomos frente a otro de la misma molécula (c). Cuando una molécula es excitada con radiación infrarroja, su modo de vibración cambia, teniendo un comportamiento único y específico para cada molécula. Esta es la razón por la que mediante la espectroscopía de infrarrojo podemos caracterizar un compuesto.



**Figura 2.8.** Diferentes tipos de vibraciones moleculares teniendo en cuenta lo mencionado en la Figura 2.7. (a) Tensión simétrica, (b) tensión asimétrica, (c) balanceo fuera del plano, (d) balanceo en el plano, (e) torsión fuera del plano, (f) oscilación angular fuera del plano.

### Espectroscopía de reflexión-absorción de infrarrojo (IRAS) en superficies

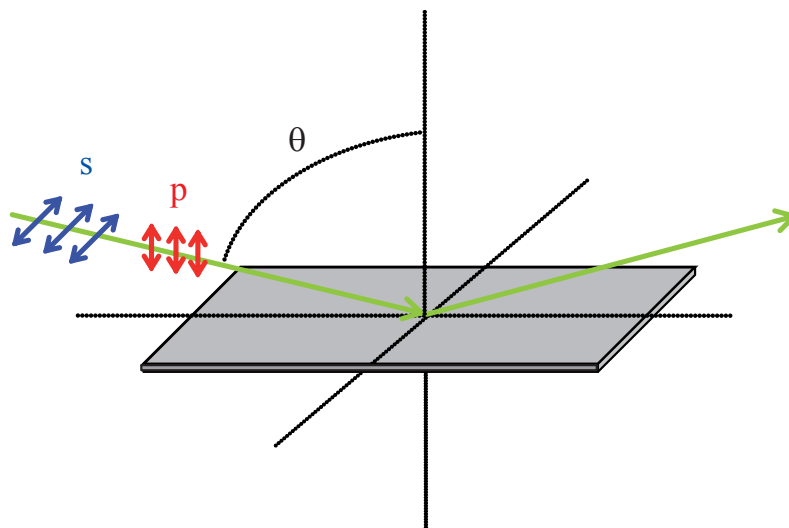
En este trabajo utilizaremos la espectroscopía de reflexión absorción de infrarrojo en superficies. La técnica IRAS (Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy) se utiliza para estudiar la adsorción de especies en la superficie de sustratos sólidos (normalmente metales ya que tiene superficies reflexivas). Uno de los problemas más importantes que se encuentran al realizar un estudio de los adsorbatos en la superficie, es que la señal que obtenemos es muy débil. Se puede mejorar la intensidad de la señal de dos formas:

- Por una parte se puede aumentar la población de las especies adsorbidas en la superficie. Por ejemplo: aumentando la presión de gas o aumentando la actividad (centros activos, defectos, rugosidad...).
- Por otra parte, podemos aumentar la intensidad del campo eléctrico en la superficie, ya que la intensidad de las bandas de absorción del infrarrojo es proporcional a la intensidad de campo eléctrico asociado a la onda electromagnética de la radiación incidente. En transmisión el campo eléctrico de la onda incidente de infrarrojo induce la absorción. En una superficie metálica reflexiva, la onda incidente de infrarrojo se combina con la onda reflejada de aproximadamente igual intensidad, dando lugar a una onda estacionaria. Esta onda estacionaria induce la absorción en el infrarrojo de especies presentes en la superficie metálica. La intensidad de la onda estacionaria depende básicamente de dos parámetros: el ángulo de incidencia y la polarización del haz incidente.

La onda incidente puede ser:

- *Polarizada s*, es decir, el campo eléctrico oscila perpendicularmente al plano de incidencia (Figura 2.9). En este caso, el cambio de fase entre la onda incidente y la reflejada es aproximadamente  $-\pi$  (Figura 2.10 (a)), independientemente de cual sea el ángulo de incidencia. Esto implica que nos encontramos en un nodo de la onda estacionaria. En la práctica no hay campo eléctrico en la región cercana a la superficie.
- *Polarizada p*, paralela al plano de incidencia (Figura 2.9). El cambio de fase toma valores de 0 a  $-\pi$  según variamos el ángulo de incidencia de normal a rasante (Figura 2.10 (a)). La onda incidente y reflejada producen un campo eléctrico oscilante perpendicular a la superficie que tiene su máximo para valores altos del ángulo de incidencia. Se ha comprobado experimentalmente que el



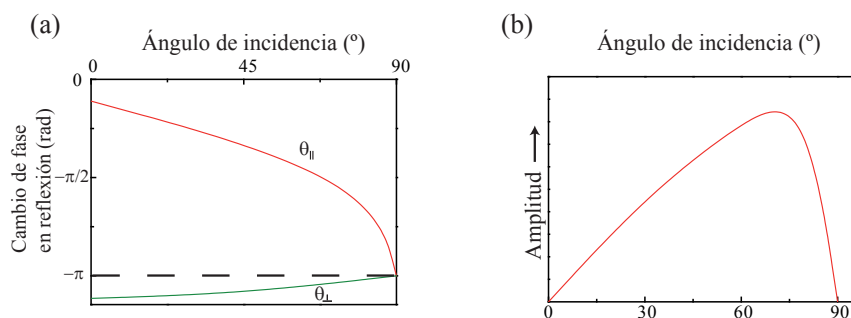


**Figura 2.9.** La polarización de una onda electromagnética incidente puede ser  $p$  o  $s$ . Cuando el campo eléctrico oscila perpendicularmente al plano de incidencia, la onda es polarizada  $s$  y el cambio de fase entre la onda incidente y la reflejada es de  $-\pi$  independientemente de cuál sea el ángulo de incidencia ( $\theta$ ). Si por el contrario la onda es polarizada  $p$ , entonces el campo eléctrico oscila paralelamente al plano de incidencia y el cambio de fase tomará diferentes valores entre 0 y  $-\pi$  al variar el ángulo de incidencia ( $\theta$ ).

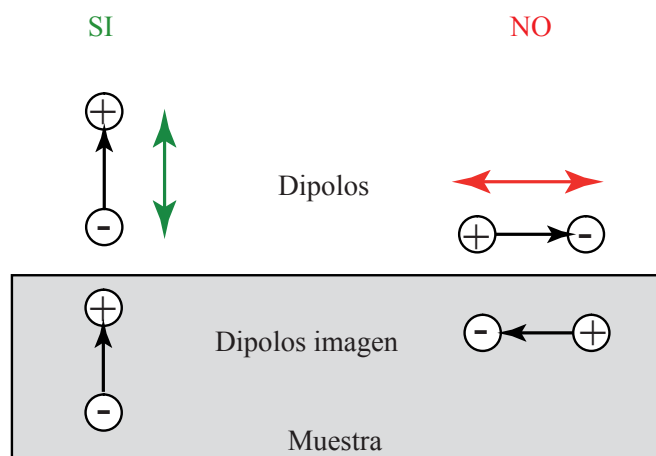
ángulo óptimo de incidencia para obtener una amplitud máxima del campo debe de estar comprendido entre  $80^\circ$ - $88^\circ$  (Figura 2.10 (b)). En nuestro caso, trabajaremos con un ángulo de incidencia de  $83^\circ$ .

En resumen, si queremos aumentar la señal recibida, debemos utilizar una onda incidente polarizada  $p$  e incidir con un ángulo comprendido entre  $80^\circ$ - $88^\circ$  en la superficie de la muestra.

En la región cercana a la superficie el campo eléctrico producido por una onda polarizada  $s$  es despreciable comparado con el generado por una onda  $p$ . Esto implica que sólo las componentes perpendiculares a la superficie de los dipolos oscilantes de las moléculas adsorbidas interactúan con el campo eléctrico, dando lugar a las bandas de absorción. Las componentes paralelas de los dipolos son apantalladas por los electrones del metal,



**Figura 2.10.** (a) Gráfica que representa el cambio de fase entre la onda incidente y la reflejada, para la polarización  $p$  ( $\theta_{\parallel}$ ) y para la polarización  $s$  ( $\theta_{\perp}$ ).<sup>76</sup> (b) Gráfica que representa la amplitud del campo eléctrico con polarización  $p$  oscilando perpendicularmente a la superficie de la muestra en función del ángulo de incidencia para Al.<sup>76</sup>



**Figura 2.11.** Regla de selección para la detección mediante infrarrojo de adsorbatos en superficies metálicas. Los modos vibracionales que den lugar a un dipolo oscilante perpendicular a la superficie (verde) serán activos para el infrarrojo y por tanto darán lugar a una banda de absorción. Lo modos de vibración que, por el contrario sean paralelos a la superficie (rojo), no serán activos para el infrarrojo.

que generan un dipolo imagen con orientación contraria al de la molécula. Esto da lugar a dos reglas de selección fundamentales para la detección mediante infrarrojo de adsorbatos

en superficies metálicas:

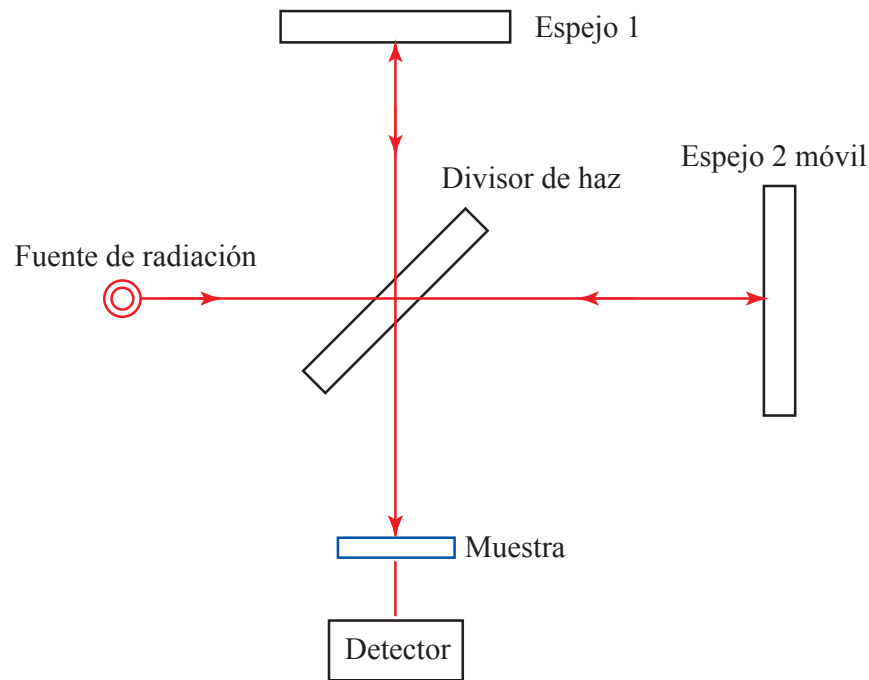
1. Sólo una onda polarizada  $p$  puede detectar los adsorbatos en superficie.
2. Sólo aquellos modos vibracionales que dan lugar a un dipolo oscilante perpendicular a la superficie, son activos para el infrarrojo y dan lugar a una banda de absorción (Figura 2.11).

### **Espectrómetro de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR)**

Para observar espectros se necesita un instrumento que mida la transmitancia de la radiación electromagnética de una muestra en función de la longitud de onda. La transmitancia se define como el cociente de la radiación transmitida entre la incidente. Este tipo de instrumentos son los llamados espectrómetros, y además son capaces de aislar la radiación de determinadas regiones espectrales. Los espectrómetros se clasifican en:

- *Dispersivos*. La luz blanca, pasa a través de un prisma, donde se produce la dispersión. Se seleccionan de una en una las diferentes longitudes de onda pasando a través de la rejilla.
- *No dispersivos*. Con ellos, no se puede hacer una selección directa de longitudes de onda. Se obtiene el espectro con una luz blanca. En la actualidad el espectrómetro no dispersivo más utilizado es el espectrómetro de transformada de Fourier, con el que a partir de la transformada de Fourier del interferograma se obtiene el espectro en función de la longitud de onda.

Al igual que en un espectrómetro dispersivo la parte más importante es el monocromador, en un espectrómetro de transformada de Fourier, la parte más importante es el interferómetro. El interferómetro de Michelson es el más utilizado en este tipo de espectrómetros. En la Figura 2.12 se puede ver un esquema de su configuración. La radiación sale de la fuente y se divide en dos cuando llega al divisor de haz. Uno de los haces se refleja en el espejo 1, y el otro se refleja en el espejo 2, que es móvil. Ambos haces vuelven al divisor de haz donde se recombinan dando lugar a una interferencia. El movimiento del espejo 2 cambia la longitud del camino óptico en ese brazo del interferómetro, lo que da lugar a un cambio de fase y por tanto de amplitud en la interferencia. El movimiento del espejo está controlado por un láser He-Ne. Se define el interferograma como la intensidad que es recibida por el detector en función del cambio de longitud del camino óptico. Para una



**Figura 2.12.** Esquema del funcionamiento de un Interferómetro de Michelson. El haz sale de la fuente de radiación y llega al divisor de haz donde se divide en dos. Uno de los haces se reflejará en el espejo 1 que es fijo, y el otro se reflejará en el espejo 2, que es móvil y por tanto cambia la longitud del camino óptico constantemente. Ambos haces se recombinan en el divisor de haz dando lugar a una interferencia. El haz final llegará a la muestra y de ahí al detector.

radiación monocromática con una determinada frecuencia  $\nu$ , la intensidad que se recibe en el detector es una función de cosenos que dependen de la diferencia del camino óptico  $x$ , lo que es conocido como retardo:

$$I(x) = I_0 \{1 + \cos(2\pi\nu x)\}. \quad (2.3)$$

Si ambos brazos del interferómetro tienen el mismo camino óptico, no hay cambio de fase lo que da lugar a una interferencia constructiva. Para una radiación con diferentes longitudes de onda, el patrón de interferencia corresponde a la suma de las señales de coseno de todas las frecuencias individuales. Los interferogramas simétricos que se obtienen se convierten en los espectros al hacer la transformada de Fourier:

$$S(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x) \cos(2\pi\nu x) dx. \quad (2.4)$$

El resultado es una función también simétrica, el espectro. Puede hacerse una transformada de Fourier inversa sin pérdida apreciable de información.

La espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier tiene las siguientes ventajas frente a espectroscopías dispersivas:<sup>77</sup>

- *Ventaja de Connes.* Un espectrómetro de Fourier tiene una precisión mayor en la escala del número de onda ( $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ) que uno dispersivo. Esto es debido a que la escala de frecuencias del FTIR está unida a la del láser He-Ne utilizado, que lo provee de una referencia interna para cada interferograma.
- *Ventaja de Jacquinot.* Viene dada por el hecho de que las aperturas circulares en el interferómetro tienen un área mayor que las rendijas del espectrómetro dispersivo, lo que permite obtener un mayor rendimiento de la radiación.
- *Ventaja de Fellgett.* En un interferómetro se miden simultáneamente todas las longitudes de onda, no así en un monocromador donde se miden sucesivamente.

Todas estas ventajas teóricas, quedan además confirmadas en la práctica. La combinación de las ventajas de Jacquinot y Fellgett implica que la relación señal ruido de un espectrómetro de transformada de Fourier puede ser diez veces mayor que la de uno dispersivo. Este hecho es muy importante ya que como se ha dicho antes la señal que se obtiene en el estudio de fracciones de monocapa de la superficie es muy débil, con lo que la reducción de ruido es crítica. Por tanto, en nuestro caso, en el que vamos a utilizar el espectrómetro de infrarrojo para el estudio de superficies con muy baja concentración de adsorbatos, lo ideal era adquirir uno que fuera dispersivo y más concretamente de transformada de Fourier. De hecho, actualmente, todos los espectrómetros de infrarrojo comerciales, son de transformada de Fourier.

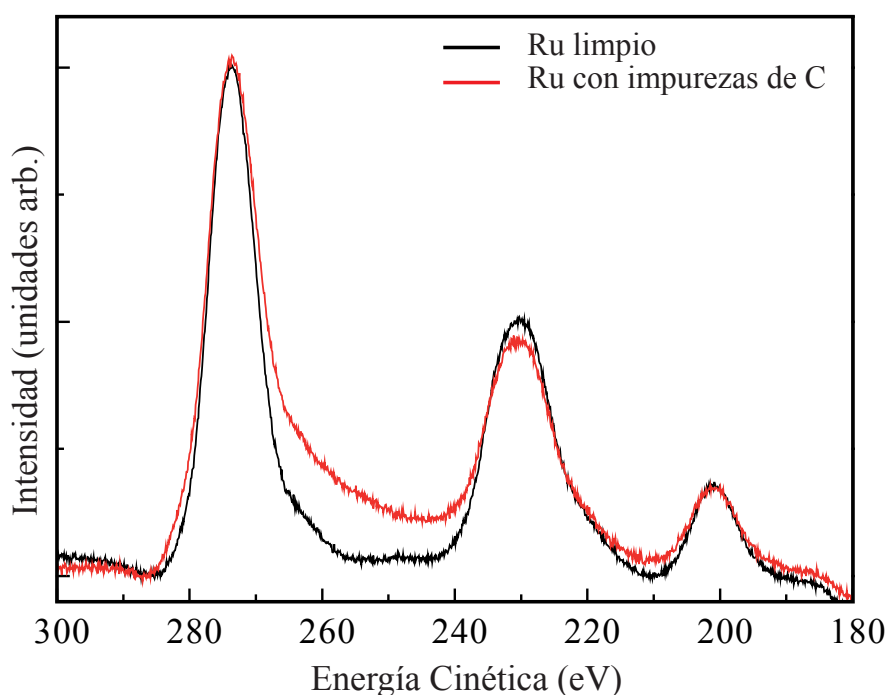
## 2.2 Muestras y gases empleados

### 2.2.1 Muestra de Ru(0001)

La muestra utilizada en este trabajo es una muestra monocristalina de Ru(0001) de estructura hexagonal compacta. La muestra está comprada a *Surface Preparation Laboratories* y su forma es de disco con unas dimensiones de 9 mm de diámetro y 1 mm de espesor.

### 2.2.2 Procedimiento de limpieza del Ru(0001)

El procedimiento de limpieza de la superficie de rutenio consiste en varios ciclos que incluyen: bombardeo iónico a una energía de 1 keV, seguido de una exposición a oxígeno a bajas presiones ( $10^{-7}$  mbar) y varios *flashes* a 1350 °C. Con estos *flashes* el oxígeno que se ha adsorbido previamente en la superficie, oxida al carbono (impureza típica) transformándolo a CO, y a su vez el CO se desorbe, quedando limpia la superficie. Este es un procedimiento de limpieza muy típico, sobre todo en el caso del rutenio, donde el carbono no solo es una impureza externa, sino que también se encuentra disuelto en el propio cristal, y se segrega a la superficie cada vez que la muestra se calienta.



**Figura 2.13.** Espectros Auger correspondientes a los picos principales del rutenio (273, 230 y 201 eV) y del carbono (272 eV) que solapa con el pico principal del rutenio. El espectro negro corresponde a una superficie limpia de rutenio y el rojo a una superficie de rutenio contaminada con impurezas de carbono.

En la Figura 2.13 se muestran dos espectros Auger de la misma superficie de rutenio. En un caso la superficie está limpia (espectro negro) y en el otro la superficie tiene impurezas de carbono (espectro rojo). La principal diferencia entre ambos espectros es el hombro

asimétrico que se aprecia en el pico principal del rutenio (en torno a 273 eV) en el espectro rojo. Este hombro se debe a que en ese punto se solapan el pico principal del rutenio y el del carbono.

### 2.2.3 Muestra de Pt(111) y procedimiento de limpieza

Además hemos realizado experimentos con una muestra de Pt(111), también de estructura hexagonal compacta. Está igualmente comprada a *Surface Preparation Laboratories* y su forma es de disco con una dimensiones de 9 mm de diámetro y 1 mm de espesor.

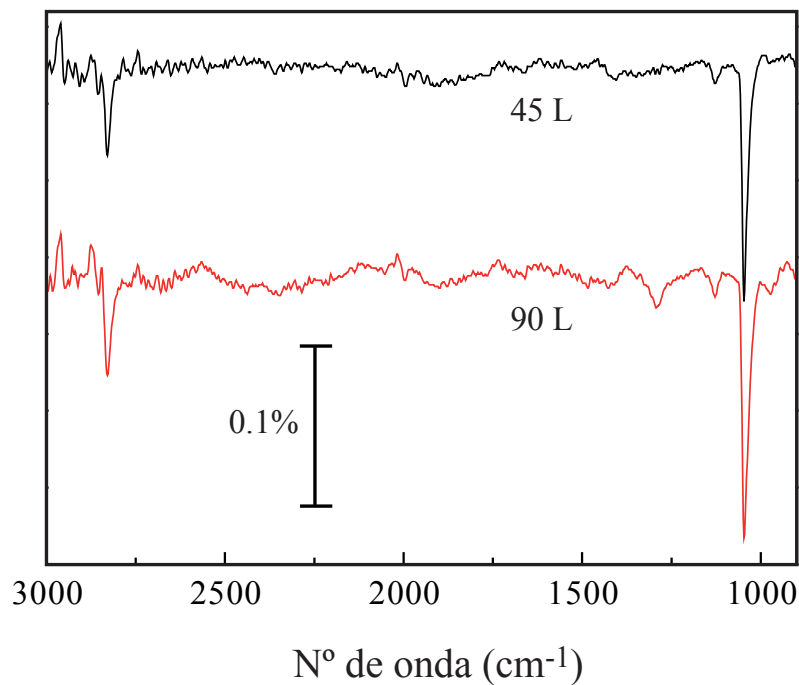
Los ciclos de limpieza del Pt(111) consisten en un bombardeo iónico a una energía de 1 keV seguido de un calentamiento en oxígeno a una presión de  $10^{-6}$  mbar, a 327 °C durante 20 segundos. Se realizará un último calentamiento, ya sin oxígeno, a 972 °C durante 3 minutos.

### 2.2.4 Gases utilizados en los experimentos

Para el bombardeo iónico se utiliza argon de alta pureza (99.999 %).

La exposición de la superficie a los diferentes gases utilizados (metanol 99.8 %, CO 99.995 %, H<sub>2</sub> 99.999 % y O<sub>2</sub> 99.999 %) se realiza llenando la campana correspondiente con la presión base requerida. El metanol se purifica con el método *freeze-pump-and-thaw* (congelar-evacuar y derretir), que consiste en congelar con ayuda de nitrógeno líquido el metanol contenido en una ampolla, para luego evacuar tanto la ampolla como toda la línea de gases con ayuda de una bomba turbomolecular a medida que el metanol se va descongelando. De esta manera se reducen los gases no deseados (como el oxígeno) que haya disueltos en el líquido, ya que son los primeros en evaporarse y ser evacuados mediante las bombas. Este ciclo se repite varias veces y su función es reducir la probabilidad de introducir impurezas.

Para asegurarnos de la pureza del metanol hemos realizado un experimento en el que adsorbemos metanol sobre una superficie plana de Ru(0001) a temperatura de nitrógeno líquido a dos exposiciones diferentes. Como puede comprobarse en los espectros de la Figura 2.14, sólo se observan las bandas características del metoxi. A 1048 cm<sup>-1</sup> el modo de vibración de elongación del CO y a 2829 cm<sup>-1</sup> el modo de vibración de elongación de los CH<sub>3</sub>. Hemos asignado estas dos bandas a estos modos de vibración basándonos en trabajos previos.<sup>34,39</sup>



**Figura 2.14.** Espectros de infrarrojo de metanol adsorbido sobre una superficie plana de Ru(0001) a temperatura de nitrógeno líquido a diferentes exposiciones, 45 L (espectro negro) y 90 L (espectro rojo). En ambos espectros sólo aparecen dos de las bandas características del metoxi<sup>34</sup> (CH<sub>3</sub>O) a 1048 cm<sup>-1</sup> y a 2829 cm<sup>-1</sup>.

El formaldehído se obtiene a partir de una disolución de formaldehído en agua (formalina) y se purifica de la misma forma que el metanol.

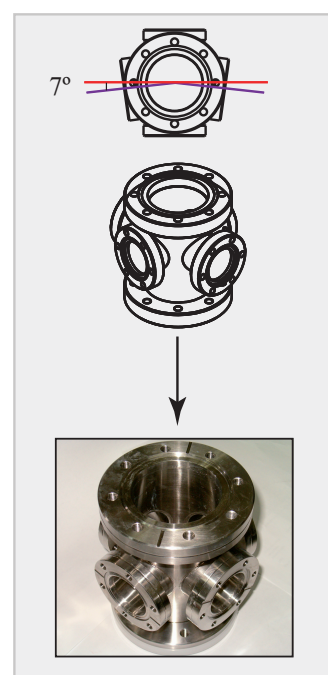




## Capítulo 3

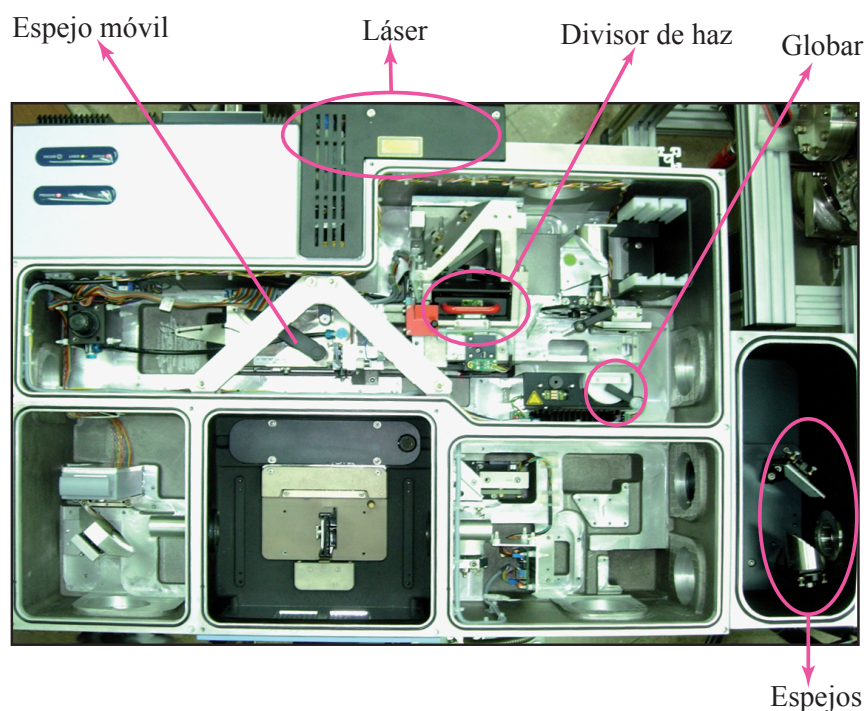
# Diseño, montaje y puesta a punto del sistema experimental

*En este capítulo se describe el diseño, el montaje y la puesta a punto del sistema experimental de ultra-alto vacío desarrollado para la realización de este trabajo. El hecho de incluir una nueva técnica de caracterización superficial en el sistema experimental ha supuesto la reestructuración completa del sistema previamente existente. Se trata de la técnica de espectroscopía de reflexión-absorción de infrarrojo, también conocida como IRAS, concebida principalmente para la caracterización de especies moleculares adsorbidas en superficie.*



### 3.1 Espectrómetro de infrarrojo en Transformada de Fourier: *Vertex 80V*

En esta sección describiremos cuál es el espectrómetro de infrarrojo que tenemos y cuáles son sus características más relevantes. Sólo teniendo en cuenta estas características podremos diseñar y montar el nuevo sistema experimental. La motivación principal por la que queremos instalar un espectrómetro de infrarrojo es añadir una nueva técnica experimental que nos permita hacer una caracterización fisicoquímica de la superficie.



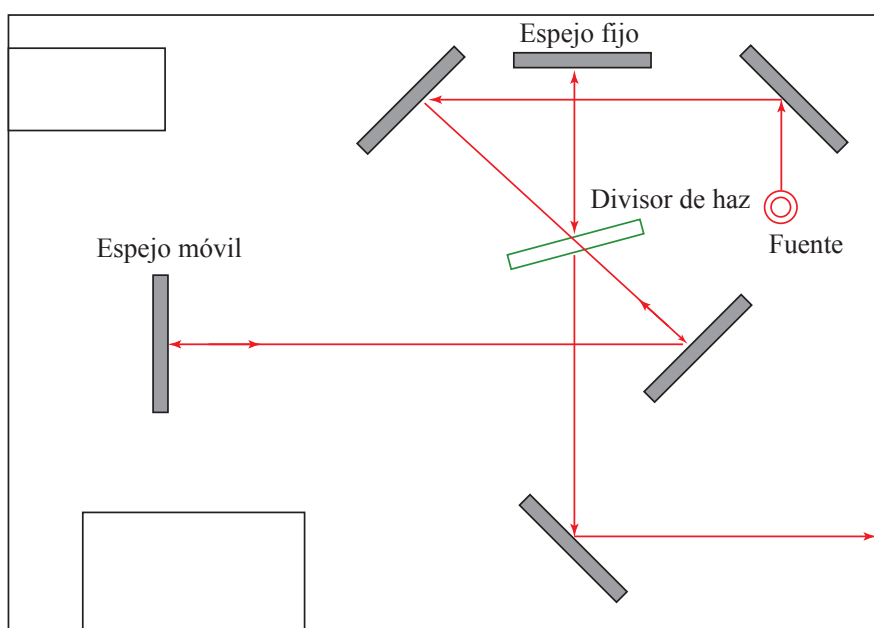
**Figura 3.1.** Fotografía del interior del interferómetro *VERTEX 80V* de *Bruker Optics* utilizado en este trabajo. Destacamos de todos los elementos que lo forman: el láser de HeNe que controla la posición del espejo móvil, el divisor de haz, los diferentes espejos donde se refleja el haz de infrarrojo y la fuente Globar (de carburo de silicio) que emite en infrarrojo. Se trata de un interferómetro tipo Michelson.

Se eligió el espectrómetro de infrarrojo en transformada de Fourier *VERTEX 80V* de *Bruker Optics*, por las ventajas ya explicadas en el Capítulo 2. Además su camino óptico está en vacío (el camino óptico, incluye el interferómetro, el detector y las conexiones de ambos con la cámara de IR), por lo que la interacción del infrarrojo con las moléculas en

la fase gas (agua y  $\text{CO}_2$  principalmente) será menor. Está compuesto por un interferómetro y un detector externo. Del interferómetro (Figura 3.1) cabe destacar que tiene:

- Una fuente Globalar (carburo de silicio) que emite en el infrarrojo medio.
- Una serie de espejos que dirigen el haz hacia la posición requerida.
- Un divisor de haz de KBr.
- Un láser HeNe que controla la posición del espejo móvil.
- Un espejo móvil que está apoyado sobre un cojín de  $\text{N}_2$ , que se introduce desde el exterior.

El camino óptico que sigue el haz para el modo de reflexión-absorción puede verse en la Figura 3.2.



**Figura 3.2.** Camino óptico de la radiación infrarroja en el interferómetro en modo reflexión. Al ser un interferómetro de Michelson, el haz sale de la fuente y se divide en dos al llegar al divisor de haz. Uno de los haces se refleja en el espejo móvil, que cambia la longitud del camino de onda, mientras que el otro haz se refleja en el espejo fijo. Ambos vuelven a recombinarse dando lugar a una interferencia.

El detector convierte la señal óptica en señal eléctrica. Mediante la electrónica del dispositivo, esta señal se amplifica. Es un detector MCT (Mercurio, Cadmio, Teluro) con ventana de BaF<sub>2</sub> refrigerado con nitrógeno líquido, con un rango espectral comprendido entre los 1200-850 cm<sup>-1</sup> y una sensibilidad mayor de 4×10<sup>10</sup> cm Hz<sup>1/2</sup> W<sup>-1</sup>.

La muestra se coloca entre el interferómetro y el detector. El haz infrarrojo incide en la superficie con un ángulo de 83°. El detector recibe el haz reflejado y en el ordenador aparece el espectro de absorción-reflexión de las especies adsorbidas en la superficie de la muestra. El espectro obtenido está ya normalizado respecto a un espectro de fondo que se mide antes de realizar el experimento y que variará según las condiciones iniciales del experimento.

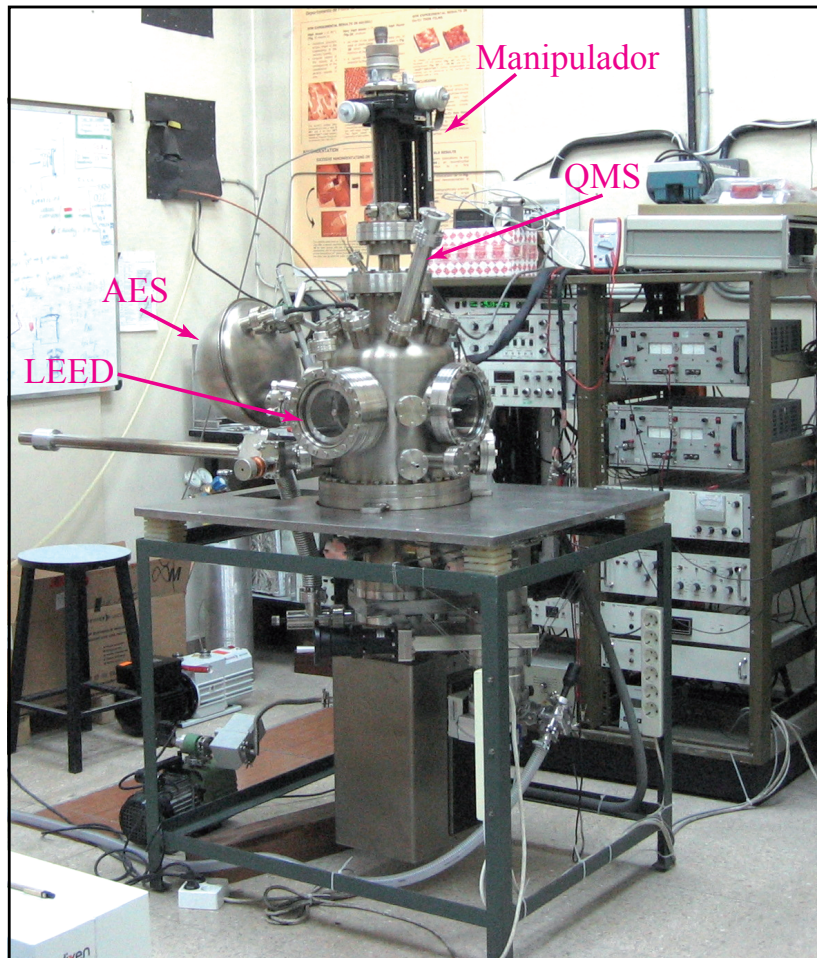
La focal, de 250 mm está elegida pensando también en la futura ampliación del sistema con un modulador fotoelástico. Una focal menor, no dejaría casi espacio entre interferómetro y cámara de IR, con lo que no podríamos introducir el modulador fotoelástico. Hay que tener en cuenta que la intensidad de la absorción de las moléculas en fase gas es mucho mayor que la de las moléculas adsorbidas en superficie, lo que puede dificultar el estudio. Si tenemos el sistema en vacío, nos aseguramos de que podemos obtener la señal de las especies adsorbidas en superficie y de que podemos obtener un límite de resolución del 0.01 % en la reflectividad. Por otra parte, el límite típico de detección de la molécula de CO en la superficie de un metal de transición es de ~0.01 MC de CO.<sup>78</sup>

## 3.2 Sistema experimental

En esta sección se explica cuál era el sistema experimental que había al inicio de este trabajo y como lo modificamos y diseñamos para poder iniciar una nueva línea de investigación (reactividad química) que incluía el IRAS como una nueva técnica de caracterización superficial. Hemos realizado los diseños con el programa *Rhinoceros*. El laboratorio donde se encuentra el equipo y se han realizado las medidas de este trabajo es el Laboratorio 1 del Grupo de Ciencia de Superficies de la Facultad de Ciencias Físicas.

El laboratorio ya disponía de una campana de ultra-alto vacío (campana UHV) con los siguientes equipos: LEED, AES, QMS y cañón de iones (Figura 3.3). La presión base de este tipo de sistemas suele ser del orden de 10<sup>-10</sup> mbar.

Para cumplir el objetivo de acoplar un sistema de espectroscopía de infrarrojo al sistema ya existente con técnicas que trabajan en ultra alto vacío, hemos tenido en cuenta los siguientes puntos críticos:



**Figura 3.3.** Fotografía del sistema experimental de UHV que había inicialmente en el Laboratorio 1 del Grupo de Ciencia de Superficies. Pueden verse las diferentes técnicas típicas de caracterización de superficies que contenía el sistema (LEED, AES y QMS), así como su montaje.

1. Las características del espectrómetro *Vertex 80V* explicadas anteriormente, de las cuáles las más relevantes son:
  - Focal (250 mm).
  - Camino óptico del haz, del interferómetro al detector.
2. Tipo de experimento que vamos a realizar con el interferómetro. Vamos a trabajar en el modo reflexión-absorción en configuración de detector externo, y como ya se

ha explicado, es necesario que el ángulo de incidencia se aproximadamente de  $83^\circ$ .

3. Las diferentes conexiones físicas:

- Interferómetro-cámara IR (Vacío-UHV).
- Cámara IR-detector (UHV-vacío).
- Campana UHV-cámara IR (UHV-UHV).

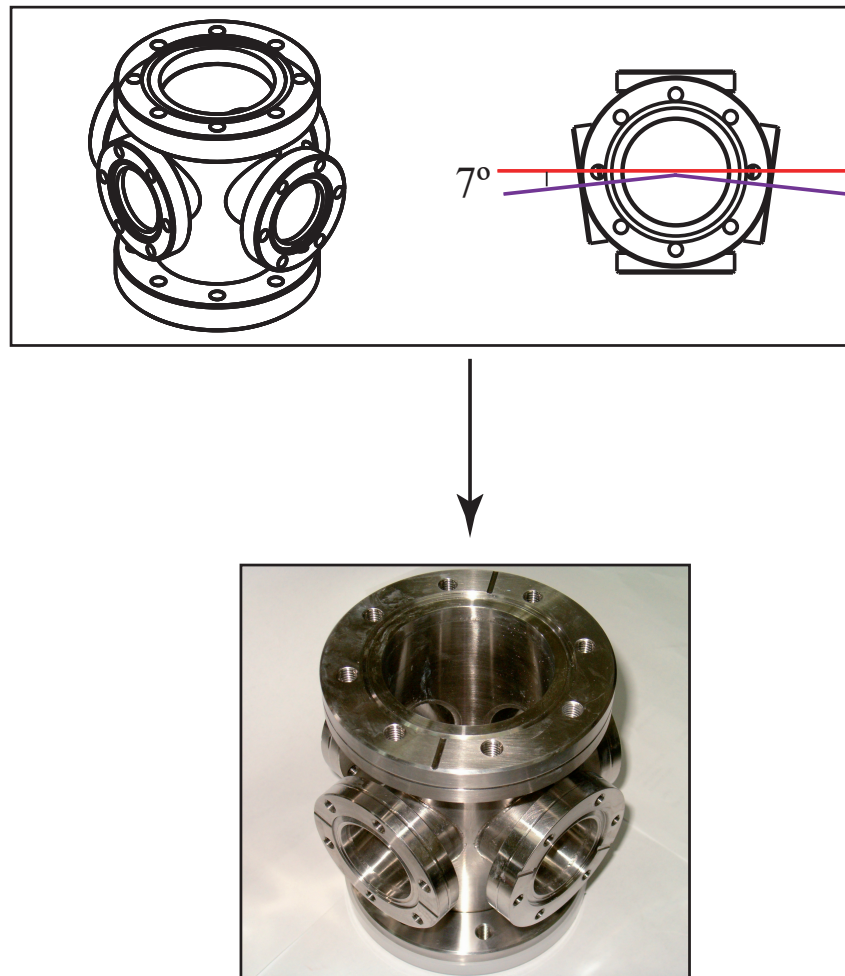
4. Disposición de todas estas técnicas.

5. Amortiguación del sistema (Silent blocks).

6. Transferencia de la muestra de una cámara a otra sin exponerla a la atmósfera, manteniéndola en ultra-alto vacío.

En la campana de UHV existente en el laboratorio no podemos montar directamente el interferómetro por varias razones. La principal es que no podríamos usar altas presiones, debido al tamaño de la campana, además de que tardaríamos mucho tiempo en volver a recuperar las condiciones de ultra-alto vacío una vez llena la campana de gases. Por otra parte, la campana UHV no tiene ventanas que permitan la entrada del haz con  $83^\circ$ . Por tanto lo primero que hemos hecho es diseñar una campana de reacción, denominada *cámara de IR*, donde se colocará la muestra para realizar experimentos relacionados con el infrarrojo. La cámara de IR tiene que satisfacer dos requisitos: que tenga dos brazos inclinados  $7^\circ$  respecto al plano transversal, por los motivos ya analizados y que sea de tamaño pequeño. Hay dos motivos por los que necesitamos una cámara pequeña: por una parte para que el camino óptico sea más corto, de esta forma, la absorción por parte de la fase gaseosa es menor. Por otra parte, una campana pequeña necesita menos volumen de gas y es mucho más fácil de evacuar. En la Figura 3.4 se pueden ver los planos que diseñamos de esta cámara así como las fotos de la cámara ya construida. La cámara, así como otros muchos elementos del sistema se han fabricado en el Taller Mecánico de la U.C.M.

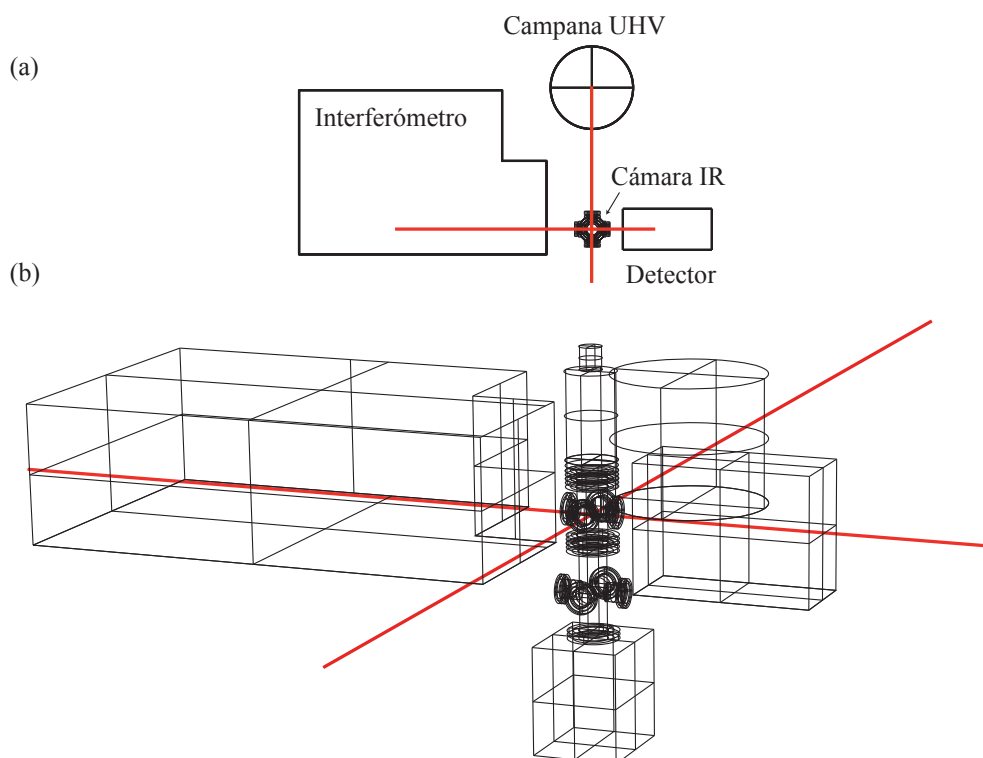
La focal de los espejos del interferómetro, la altura respecto del suelo a la que sale el haz y en si el camino óptico, determinan la instrumentación que se muestra en la Figura 3.5 (a) donde la intersección de la línea roja determina el punto exacto donde debemos colocar la muestra, es decir el centro de la cámara de IR. La Figura 3.5 (b) muestra el mismo esquema pero en perspectiva.



**Figura 3.4.** Planos del diseño de la cámara de IR y fotografía final de la cámara realizada en el taller mecánico de la U.C.M. La cámara de IR se diseña específicamente para poder llevar acabo en ella los experimentos de infrarrojo en reflexión. La cámara satisface los dos motivos principales por los cuales fue construida: por una parte, dos de sus brazos están inclinados  $7^\circ$  respecto al plano transversal, lo que permite que el ángulo de incidencia del haz de infrarrojo sea de  $83^\circ$ , obteniendo así una amplitud máxima del campo eléctrico. Por otra parte es pequeña, por lo que se podrán alcanzar altas presiones y posteriormente ser evacuada fácilmente.

El siguiente paso en el proceso del montaje consiste en buscar un soporte adecuado para todos los instrumentos. Escogemos unos perfiles de aluminio de la casa *Rose und Krieger* (RK), que permiten modificar la altura de los diferentes elementos para poder



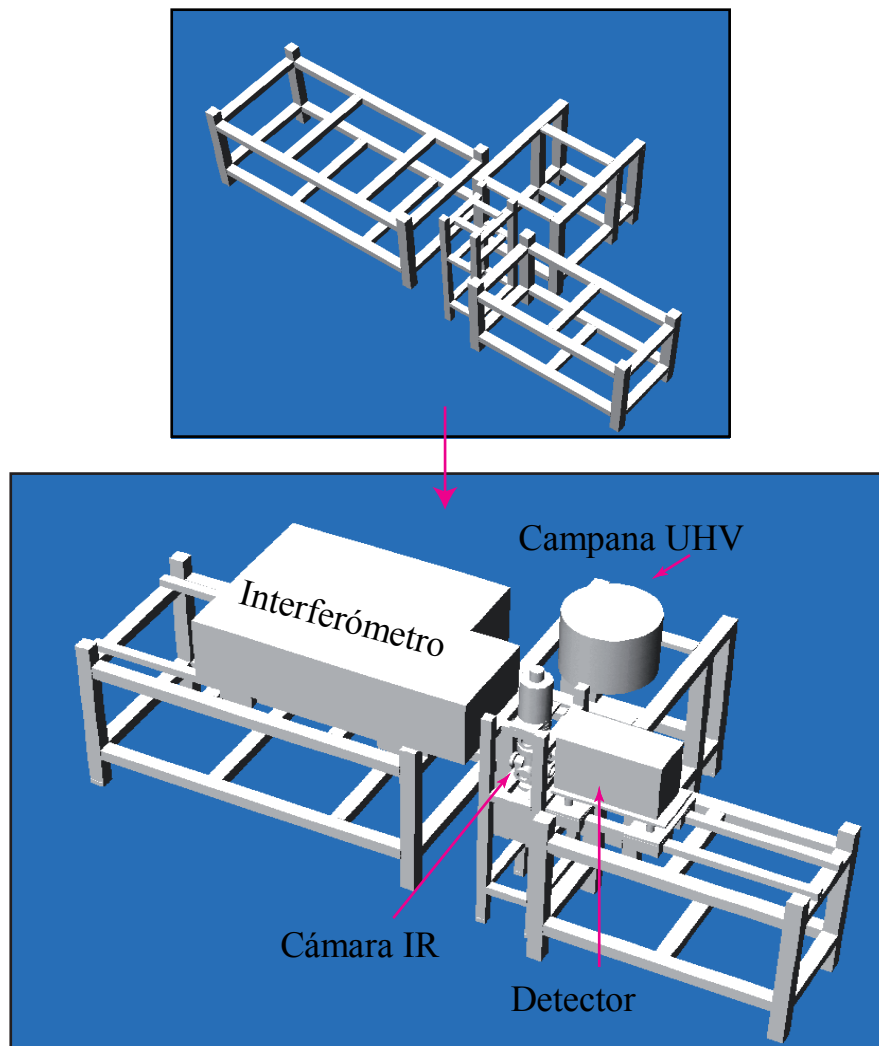


**Figura 3.5.** (a) Esquema de distribución de la cámara IR y el resto del equipamiento desarrollado, vista superior. (b) El mismo esquema pero con vista lateral. Los esquemas están realizados utilizando el programa de diseño *Rhinoceros*. En este caso en concreto, se busca la alineación los diferentes aparatos del sistema para su correcto funcionamiento. La intersección de la línea roja indica cuál debe de ser la posición de la cámara de infrarrojo.

ajustar bien el camino óptico. Además este tipo de perfiles son ligeros y modulares lo que facilita una futura expansión del sistema. Diseñamos cuatro módulos: uno para el detector, otro para el interferómetro, otro para la cámara de IR y otro para la campana de ultra-alto vacío (Figuras 3.6 y 3.7). Tanto el interferómetro como el detector están colocados encima de unos railes deslizantes, lo que permite moverlos con facilidad sobre su eje horizontal.

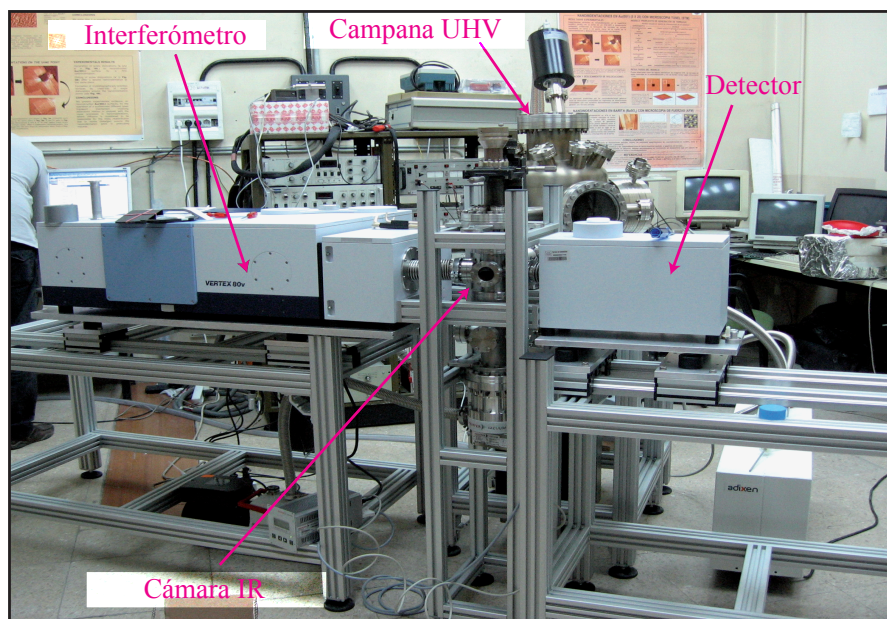
Las conexiones de los diferentes instrumentos y cámaras, se pueden dividir en dos:

- Conexión interferómetro-cámara de IR y conexión cámara de IR-detector. Estas conexiones implican pasar del ultra-alto vacío existente en la cámara de IR, donde se encuentra la muestra, al vacío del camino óptico. Para dar solución a este problema,



**Figura 3.6.** Esquema realizado con el programa *Rhinoceros* de los soportes de aluminio diseñados y montados para albergar los diferentes aparatos de medida. Se necesitan cuatro módulos: uno para la cámara principal de UHV, uno para la cámara de infrarrojo, y otros dos para el interferómetro y el detector. Estos dos últimos módulos tendrán unos railes para poder mover (paralelamente al suelo) tanto el interferómetro como el detector. De esta forma podrán acoplarse o desacoplarse del sistema con facilidad.

hay que poner ventanas en ambos brazos de la cámara de IR. Estas ventanas no pueden ser de vidrio, ya que entonces el haz de luz infrarroja sería absorbido y no se podría realizar el experimento. Las ventanas utilizadas son de  $\text{BaF}_2$ , ya que tienen

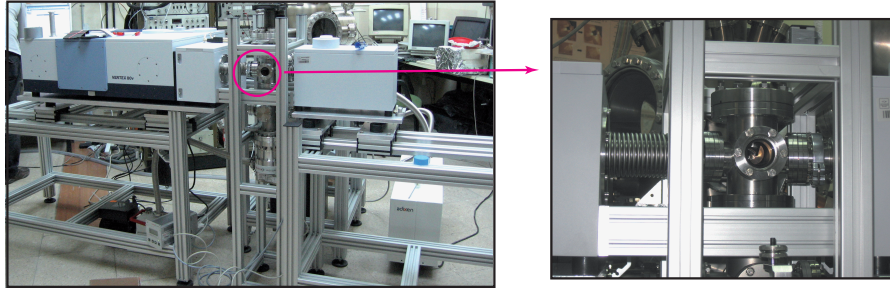


**Figura 3.7.** Fotografía del Laboratorio 1 del Grupo de Ciencia de Superficies con el espectrómetro de IR, la cámara de IR y la campana principal ya montados sobre los módulos de aluminio.

una transmisión del 90 % comprendida entre el infrarrojo cercano y hasta parte del lejano, lo que hace que sea un material óptimo para nuestros requerimientos. El sellado de estas ventanas es mediante juntas de elastómero. De las ventanas, saldrán dos fuelles al detector y al infrarrojo (Figura 3.8). Se utilizan tubos flexibles y no conexiones rígidas para poder salvar el desajuste de la inclinación de los  $7^\circ$  de los brazos de la cámara de IR. Estas conexiones fueron diseñadas por nosotros y realizadas en el Taller Mecánico de la U.C.M. No se utilizaron conexiones comerciales debido a que había que acoplar una brida no estándar (parte del interferómetro) a una conexión de tipo CF.

- Por otra parte hay que unir la campana de UHV con la cámara de IR. Ambas cámaras están en ultra-alto vacío, y se han unido con un tubo flexible y una llave de puerta que nos permitirá aislar una cámara de la otra. De esta manera conseguimos que la campana UHV no se contamine con gases y su presión se mantenga constante. Además conseguimos que la cámara de IR pueda alcanzar altas presiones.

Otro de los puntos importantes a tener en cuenta es cómo va a realizarse el traspaso



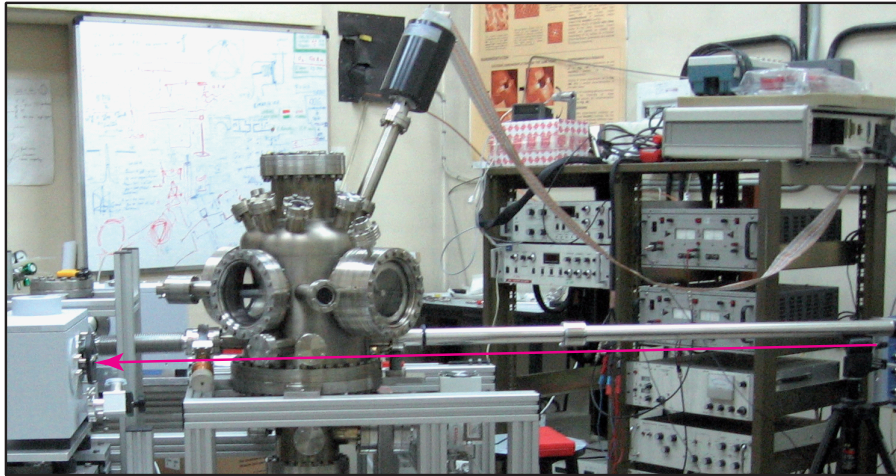
**Figura 3.8.** Detalle de las conexiones espectrómetro-cámara de IR y cámara de IR-detector. Las conexiones están realizadas utilizando fuelles de acero. Estos tubos flexibles salvan el desajuste producido por la inclinación de  $7^\circ$  que tienen los brazos de la cámara de IR y permiten acoplar las bridas no estándar de interferómetro y detector a una conexión de tipo CF de la cámara de IR.

de la muestra de una cámara a otra en ultra-alto vacío. Finalmente optamos por montar una barra de transferencia de acoplo magnético de la casa *Ferrovac* con un recorrido de 1100 mm, capaz de transferir la muestra de la campana UHV a la cámara de IR, tal y como se ve en la (Figura 3.9). Además diseñamos una pieza de cobre, que acoplamos en el extremo de la barra de transferencia, que hará el papel de soporte del portamuestras.

Para poder mantener el vacío y el ultra-alto vacío se rediseñó también un sistema de vacío cuyo esquema puede verse en la Figura 3.10.

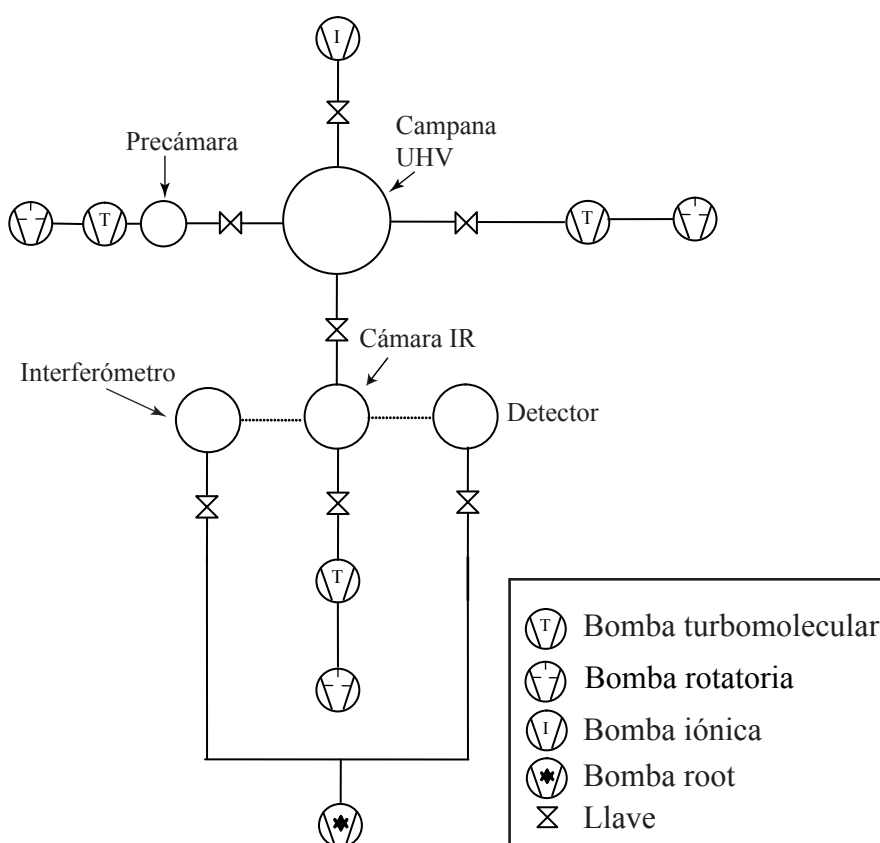
Del módulo central, módulo en el que se sitúa la cámara de IR, destacamos los siguientes elementos:

- Un manipulador con grados de libertad en  $x$ ,  $y$ ,  $z$  y  $\theta$ . El manipulador es crítico en este módulo ya que nos permite realizar correctamente el alineamiento óptico y maximizar la intensidad de la señal que llega al detector. Además el eje del manipulador esta hueco y puede rellenarse de nitrógeno líquido para enfriar la muestra, es decir es manipulador y dedo frío a la vez.
- Una cruz de seis brazos, situada justo debajo de la cámara de IR, a través de la cual entran los gases.
- Una bomba turbomolecular y una rotatoria, para alcanzar el UHV en todo el módulo.
- Una llave de puerta que permite alcanzar altas presiones en la cámara de IR.



**Figura 3.9.** Fotografía de la barra de transferencia de acoplo magnético con un recorrido de 1100 mm que permite el traslado de la muestra en UHV de la cámara principal de preparación a la cámara de IR.

Otro de los puntos críticos en el sistema es su amortiguación. Es fundamental, ya que es necesario absorber las vibraciones del suelo para evitar ruidos en las medidas. Para ello utilizamos unos tacos de goma (*Silent blocks*), tanto en las patas del interferómetro y detector como entre las placas de aluminio que los sustentan y los railes. Los *Silent blocks*, están roscados a través de una varilla, lo que nos permitirá subir y bajar tanto el detector como el infrarrojo unos pocos milímetros. Estos pocos milímetros son críticos al hacer la alineación óptica. Además también permiten colocar ambos aparatos perfectamente horizontales. Por último, hemos tenido que realizar cambios en la campana de UHV que ya teníamos. No sólo hemos cambiado el soporte sobre el que se sustentaba, por uno nuevo de perfiles de aluminio, que nos proporcionan las ventajas antes mencionadas, sino que además hemos cambiado de sitio tanto el LEED como el Auger, debido a las restricciones geométricas del sistema, generadas sobre todo por el gran tamaño del interferómetro y la posición en que debía situarse para poder alinearlos con la cámara de IR.



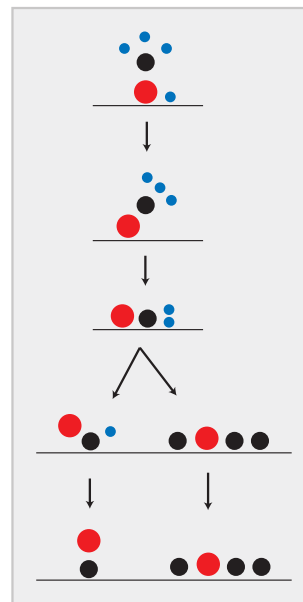
**Figura 3.10.** Esquema del sistema de vacío de los cuatro módulos del sistema experimental. Está compuesto por bombas rotatorias que asisten a la bombas turbomoleculares para alcanzar el UHV en la campana principal, en la cámara de IR y en la precámara. El interferómetro, el detector y el camino óptico, alcanzan su vacío óptimo mediante una bomba *root*. Además la campana principal de UHV tiene también una bomba iónica para conseguir un mejor vacío.



## Capítulo 4

# Adsorción de metanol sobre Ru(0001)

*En este capítulo estudiaremos la reactividad química del metanol en una superficie de Ru(0001) preferentemente mediante espectroscopía de infrarrojo. Los experimentos se realizarán a temperatura ambiente y la superficie será expuesta a metanol en un rango de presiones desde  $10^{-8}$  hasta  $10^{-3}$  mbar. Con el fin de estudiar el posible papel de los defectos en la actividad catalítica, utilizaremos dos superficies diferentes de rutenio en los experimentos: una plana y otra bombardeada y por tanto con una alta densidad de defectos en su superficie.*





## 4.1 Introducción

El objetivo de este capítulo es estudiar la descomposición de metanol sobre Ru(0001) tanto en superficies planas como en superficies con defectos, a temperatura ambiente y con exposiciones que varían desde unos pocos langmuirs hasta  $10^7$  L. La razón por la cual se utilizan estas condiciones experimentales tiene su origen en un intento de acercamiento a superficies y condiciones experimentales más realistas. Los experimentos se han llevado a cabo en el sistema experimental descrito en el Capítulo 3. Como ya se detalló en el Capítulo 1, el metanol se deshidrogena fácilmente en una superficie limpia de Ru(0001), dejando la superficie cubierta con CO.<sup>31-39</sup> Aún así, la descomposición del metanol sobre Ru(0001) no está exenta de resultados contradictorios. Nos referimos en concreto a los mecanismos de descomposición y a su cinética de reacción, así como a la posible estabilización de intermedios.<sup>34,38,39</sup> Por otra parte, existe una gran discrepancia entre una nueva posible ruta en la que esta involucrada la ruptura del enlace C-O.<sup>31,34,39</sup> También estudiaremos la influencia de los defectos en la descomposición de metanol sobre Ru(0001). Como ya se trató en el Capítulo 1 hay muchos trabajos que defienden una mejora de la actividad catalítica debida a la presencia de escalones en la superficie.<sup>23,24</sup>

Por ello, dedicaremos gran parte de este capítulo al estudio de estos tres puntos:

1. La estabilización de intermedios durante la deshidrogenación.
2. La ruptura del enlace C-O, como un posible segundo camino de descomposición de metanol.
3. El papel de los defectos en la reactividad química del metanol.

En la mayoría de los estudios mencionados, la adsorción de metanol se realizan a bajas temperaturas y posteriormente sus productos de descomposición se detectan mediante TPD (Desorción Térmica Programada). Aunque a nivel molecular dan una información mucho más detallada, estos estudios se alejan bastante de las condiciones reales de funcionamiento de un catalizador. De ahí, que nuestros experimentos los hayamos realizado a temperatura ambiente, donde algunos caminos de reacción que a bajas temperaturas no están activos, sí puedan estarlo a mayores temperaturas por cuestiones cinéticas. Productos de una determinada reacción química provenientes de procesos con una alta energía de activación y que tuvieran baja tasa de desorción o recombinación serían sólo detectables a altas exposiciones y/o temperaturas.

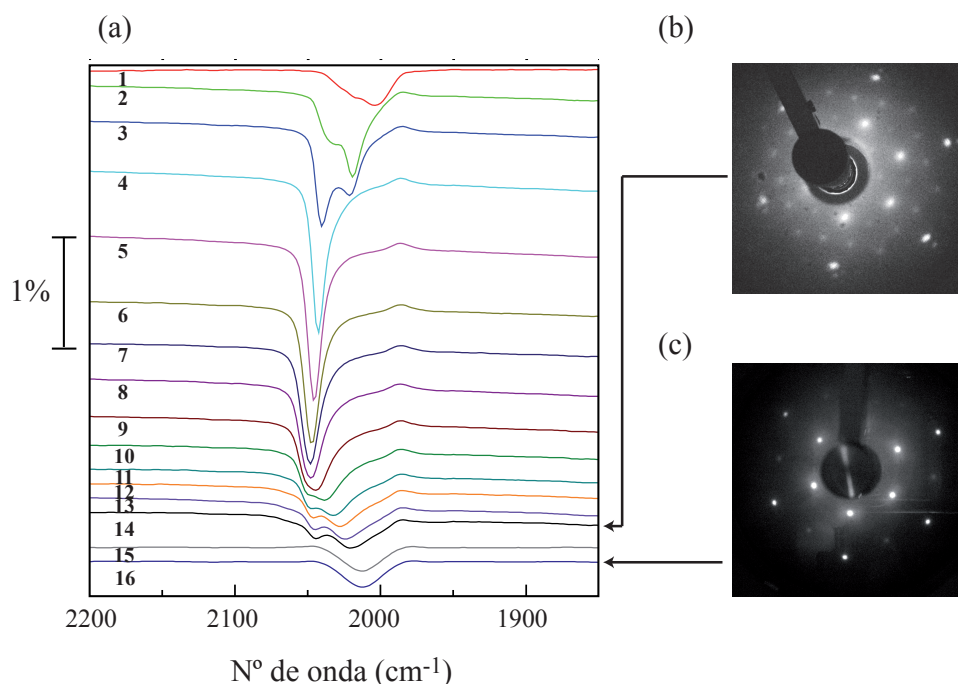
## 4.2 Descomposición de metanol en superficies planas de Ru(0001)

Este primer conjunto de experimentos consiste en exponer una superficie plana de Ru(0001) a una cierta presión de metanol, a temperatura ambiente, mientras se van adquiriendo espectros de infrarrojo. Para lograr tanto una óptima resolución temporal de los estados iniciales de adsorción (donde aún hay cambios cualitativos en la capa molecular adsorbida sobre la superficie de rutenio a bajas exposiciones) como para realizar un seguimiento de la evolución de la capa adsorbida y de la superficie a muy altas exposiciones, el tiempo medio de los experimentos será del orden de unas pocas horas. Como veremos, este tiempo es el suficiente para alcanzar un estado de saturación o equilibrio, en el cual no observamos ninguna evolución posterior. Para poder cubrir un rango de exposición tan

Espectro	Presión (mbar)	Exposición (L)
1	$1.0 \times 10^{-8}$	5.4
2	$2.5 \times 10^{-8}$	19
3	$6.3 \times 10^{-8}$	53
4	$1.6 \times 10^{-7}$	$1.4 \times 10^2$
5	$4.0 \times 10^{-7}$	$3.6 \times 10^2$
6	$1.0 \times 10^{-6}$	$9.0 \times 10^2$
7	$2.5 \times 10^{-6}$	$2.2 \times 10^3$
8	$6.3 \times 10^{-6}$	$5.6 \times 10^3$
9	$1.6 \times 10^{-5}$	$1.4 \times 10^4$
10	$4.0 \times 10^{-5}$	$3.6 \times 10^4$
11	$1.0 \times 10^{-4}$	$9.0 \times 10^4$
12	$2.5 \times 10^{-4}$	$2.2 \times 10^5$
13	$3.0 \times 10^{-4}$	$5.6 \times 10^5$
14	$1.6 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^6$
15	$> 10^{-3}$	$> 1.0 \times 10^7$
16	$> 10^{-3}$	$> 2.0 \times 10^7$

**Tabla 4.1.** Presiones de metanol, con su correspondientes exposiciones, utilizadas en la adquisición de espectros IRAS mostrados en este capítulo. Los valores de las presiones y exposiciones de los dos últimos espectros (15 y 16), no se han podido medir con exactitud ya que se encuentran fuera del rango del medidor de presión.

alto (desde unos pocos langmuirs hasta un orden de magnitud de  $10^7$  L), la presión se irá incrementando entre los sucesivos espectros. En la tabla 4.1 se indican tanto las presiones como sus correspondientes exposiciones utilizadas en los experimentos de infrarrojo. Para los dos últimos espectros (15 y 16), los valores de la presión se encuentran por encima del rango de sensibilidad del medidor de presión, de ahí que se de un valor mínimo. El tiempo de adquisición por espectro es de 12 minutos. Las exposiciones de la tabla 4.1, corresponden a la exposición pasados los 12 minutos a la presión correspondiente. Cada espectro de infrarrojo refleja una media temporal de la evolución de la capa adsorbida en esos 12 minutos. En la Figura 4.1 (a) se representa la evolución de los espectros a medida que la presión, y por tanto la exposición, aumenta.



**Figura 4.1.** (a) Evolución de los espectros de infrarrojo de la superficie plana de Ru(0001) durante la descomposición de metanol al aumentar la exposición. En la tabla 4.1 se indican tanto las presiones como las exposiciones de cada espectro. (b) y (c): diagramas de LEED obtenidos después de los espectros 14 (b) y 16 (c) a una energía de 74 eV y 92 eV, respectivamente.

A la menor exposición (espectro 1) se observa un pico muy ancho alrededor de los

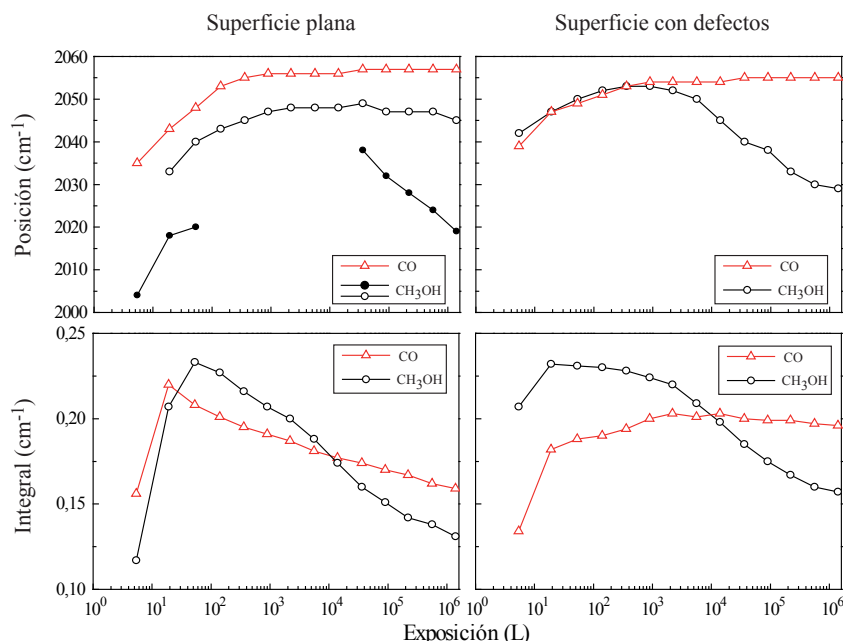
$2020\text{ cm}^{-1}$  con una componente a mayores números de onda. Esta banda evoluciona hacia un pico doble creciendo tanto en intensidad como en frecuencia. Estas bandas corresponden al modo de elongación de vibración del CO, situado en una posición *on top* y adsorbido en diferentes simetrías.<sup>79</sup> El hecho de que haya un doble pico en espectros consecutivos implica que estas dos simetrías de adsorción coexisten y no son el resultado de una transición a otra durante el tiempo que se tarda en tomar el espectro. Para exposiciones alrededor de los 150 L el doble pico evoluciona a un pico único que va decreciendo paulatinamente. Cuando la exposición de metanol supera los  $10^4$  L, el pico vuelve a desdoblarse otra vez mientras sigue disminuyendo tanto su intensidad como su número de onda. En la Figura 4.1 (b) se muestra el diagrama de LEED obtenido después del espectro 14. En él, se observa la superposición de una  $(2 \times 2)$  y una  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -CO/Ru(0001) (siendo los puntos de la  $(2 \times 2)$  más intensos que los de la  $(2\sqrt{3})$ ). El hecho de tener dos simetrías superpuestas en el diagrama de LEED concuerda con el doble pico del espectro 14 (Figura 4.1 (a)). Para las exposiciones más altas continúa la evolución de los espectros, y por tanto de la capa adsorbida hasta llegar a una saturación (en torno a los  $10^7$  L, espectros 15 y 16 de la Figura 4.1 (a)). En este estado de saturación de la superficie se observa que la banda alrededor de los  $2050\text{ cm}^{-1}$  desaparece completamente, permaneciendo una sola banda alrededor de los  $2015\text{ cm}^{-1}$ . Es decir, hemos comprobado a lo largo de este experimento que hay una evolución en la naturaleza de la capa adsorbida de CO sobre la superficie a medida que aumenta la exposición a metanol y que esta evolución se detiene en un cierto punto, cuando se llega a la saturación. El diagrama de difracción tomado después del espectro 16 (Figura 4.1(c)) muestra una sola simetría:  $(2 \times 2)$ , comparado con el diagrama de LEED previo (Figura 4.1(b)). Esto nos permite identificar sin ninguna ambigüedad, la banda alrededor de  $2050\text{ cm}^{-1}$  como la capa adsorbida en la superficie con simetría  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -CO/Ru(0001), y la banda alrededor de los  $2015\text{ cm}^{-1}$ , que aparece para altas exposiciones, como una capa adsorbida de simetría  $(2 \times 2)$ -CO/Ru(0001). La simetría  $(2 \times 2)$ -CO/Ru(0001) posterior a la exposición de metanol ya ha sido mencionada por otros autores,<sup>31</sup> que además adscriben esta simetría a la coadsorción de CO con otros productos de descomposición. En el rango espectral estudiado (de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $800\text{ cm}^{-1}$ ) y teniendo en cuenta la sensibilidad del espectrómetro utilizado, no se detecta ningún otro pico de absorción. No obstante hay una pequeña banda negativa por debajo de los  $2000\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al CO residual adsorbido en la superficie durante la transferencia de la muestra desde la campana de preparación a la cámara de IR. Este CO residual, se origina sobre todo por la fricción entre las piezas del interior de la campana, por ejemplo en el

manipulador, en la barra de transferencia o en el porta-muestras. Pero como el CO es el producto principal de la deshidrogenación del metanol, una pequeña concentración inicial no debería afectar a las medias posteriores.

Como se observa en el conjunto de espectros de la Figura 4.1 (a), el CO es el único producto, detectable con IRAS, de la deshidrogenación del metanol sobre una superficie plana de Ru(0001) a temperatura ambiente. No se detecta ningún otro producto o intermedio de reacción. Por supuesto, y teniendo en cuenta esta técnica, no se puede descartar la presencia de especies atómicas en la superficie. Tampoco podemos descartar la posibilidad de que existan especies cuyo tiempo de residencia en superficie sea muy pequeño a temperatura ambiente, como por ejemplo agua. En este sentido, además descartamos la estabilización de intermedios durante la descomposición de metanol sobre Ru(0001) a temperatura ambiente.

En la Figura 4.2 se muestra la evolución del área integrada y de la posición de las bandas de CO durante la exposición a metanol de la superficie, cada punto corresponde unívocamente a los espectros ya mostrados en la Figura 4.1 (a). En los casos en los que coexisten dos picos (exposiciones más extremas), se representa la evolución de ambos por separado para el caso de las posiciones, no así para el caso del área integrada, donde se suman ambas contribuciones. Como ya se ha explicado anteriormente, para las exposiciones más bajas, la forma de los espectros muestra la existencia de al menos dos simetrías diferentes de adsorción. Ambos adscritos al modo de vibración de elongación del CO situado *on top*.<sup>80</sup> En la Figura 4.2 también se observa que el área integrada de la banda aumenta durante los estadios iniciales de exposición, para luego ir decreciendo paulatinamente. La obtención de resultados cuantitativos a partir de las áreas de los picos de absorción de infrarrojo no es trivial ya que no siempre existe una relación directa ni simple entre las áreas y el recubrimiento ( $\theta$ ). En el caso del sistema CO/Ru(0001), se ha observado que el área integrada del pico de CO aumenta para luego disminuir para los recubrimientos mayores.<sup>80</sup> El origen de este comportamiento, algo a priori no muy intuitivo, se debe a las interacciones moleculares repulsivas, asumiendo un acoplamiento dipolo-dipolo de las moléculas de CO cuando superan un recubrimiento de  $\theta = 0.3$  MC. Esto correspondería a una transición en la capa adsorbida de CO de una simetría  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  a una  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ .<sup>80</sup>

Por otra parte, la evolución de la posición de las bandas muestra un comportamiento más sencillo que permite obtener información acerca del recubrimiento. Está ampliamente aceptado que un aumento relativo del recubrimiento de una capa, haciéndose ésta más



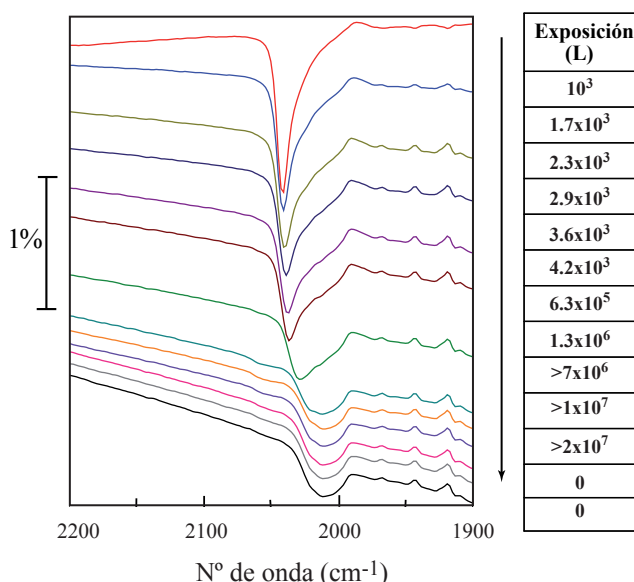
**Figura 4.2.** Evolución de las posiciones (arriba) y áreas integradas (abajo) de la banda del CO durante la exposición a metanol (círculos sólidos y huecos negros) y a monóxido de carbono (triángulos rojos) de la superficie plana (izquierda) y bombardeada (derecha) de Ru(0001). Está representada, para todas las especies, la suma de todas las áreas en los casos en los que hay múltiples picos. En el caso del metanol, cuando estos picos se diferencian claramente, la evolución de su posición se representa por separado (gráfica de arriba a la izquierda).

compacta, implica un aumento del número de onda de la banda asociada. Pfnür *et al.*<sup>80</sup> cuantificaron el número de onda de la banda asociada al modo de vibración de elongación del CO en función del recubrimiento de CO en la superficie. Basándonos en estos datos, podemos hacer una estimación del recubrimiento máximo en nuestros experimentos. Éste sería de 0.57 MC de CO cuando la exposición de metanol es del orden de  $10^3$  L. Para exposiciones por encima de los  $10^4$  L se observa el crecimiento de un segundo pico a menores frecuencias, y un posterior decrecimiento del número de onda de ambos picos, lo que indica dos comportamientos: una disminución de la población de CO, debido a la disminución de la intensidad en la banda, acompañado de una disminución de la densidad de la capa adsorbida de CO, debido al decrecimiento del número de onda.

Estudiando el comportamiento de las gráficas de la Figura 4.2, se intuye un mecanismo

de desplazamiento del CO, debido probablemente al bloqueo de los sitios de adsorción, es decir a una pasivación de la superficie. La pregunta que surge es: ¿qué especie o especies producen este bloqueo? A continuación se demostrará que estas especies son, en su mayor parte, carbono y oxígeno atómico que provienen de un nuevo camino de reacción incluido en la descomposición del metanol: la ruptura del enlace C-O.

### 4.3 Presión *vs* exposición



**Figura 4.3.** Evolución de los espectros de infrarrojo de la superficie plana de Ru(0001) durante la descomposición de metanol al aumentar la exposición. Las exposiciones se muestran en la tabla de la derecha.

El experimento que se detalla a continuación aclara dos cuestiones. Por una parte, se trata de comprobar que no sólo la exposición influye en la descomposición de metanol sino que también la presión lo hace. Para ello, llevamos a cabo el mismo experimento que el realizado en la sección anterior, pero en este caso las presiones no son iguales. Las exposiciones a las que llegamos sí son análogas. Tratamos de comprobar si los espectros de infrarrojo son o no iguales, es decir si la evolución es similar. Si lo fuera, implicaría que no hay una dependencia de la presión. Como se observa en la Figura 4.3 y si comparamos

estos espectros con los de la Figura 4.1 (a), la evolución de la capa superficial de CO no es igual. Es decir, la presión sí influye en la evolución de la capa de CO sobre la superficie de rutenio durante la descomposición del metanol.

Con este experimento también podemos comprobar la estabilidad de la capa adsorbida de CO en su estado final de simetría ( $2\times 2$ ). Esta es la razón por la que los dos últimos espectros de la Figura 4.3 se han obtenido con la celda IR evacuada (en UHV). Tanto el número de onda como la intensidad de estos dos últimos espectros no cambian respecto a los inmediatamente anteriores, lo que indica que la capa de CO superficial es robusta. El hecho de que la capa de CO adsorbida sea estable indica que los diagramas de LEED posteriores al experimento son representativos de los estadios finales de la capa adsorbida, ya que ésta no se modifica al cambiar las condiciones experimentales drásticamente (de altas presiones a UHV).

#### 4.4 Adsorción de CO sobre una superficie plana de Ru(0001)

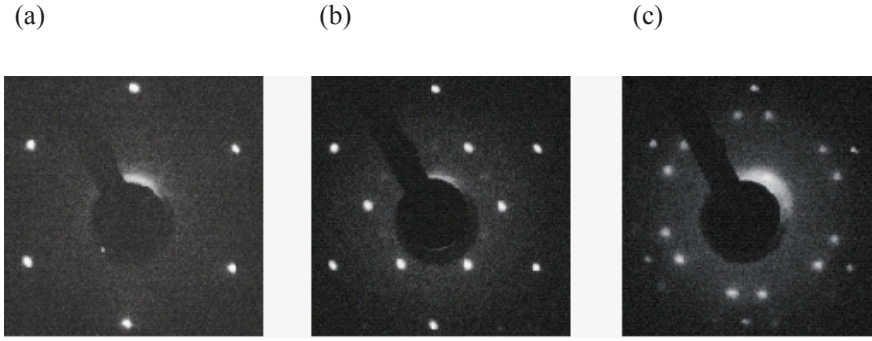
Teniendo en cuenta nuestra hipótesis acerca de la ruptura del enlace C-O, alguna de las cuestiones que se nos plantean son: ¿cuándo se produce esta ruptura? ¿en la propia molécula de CO, producto final de la deshidrogenación del metanol? ¿o en alguno de los intermedios de reacción de la deshidrogenación del metanol? Revisando la literatura, éste es un punto de controversia. Una de las dificultades a la hora de realizar este estudio radica en que los intermedios de reacción de la deshidrogenación, si existen, no son estables y por tanto, no se pueden detectar. Por otra parte, la disociación del CO sobre Ru(0001) es un problema rodeado de una cierta polémica, sobre todo teniendo en cuenta que la activación del enlace CO es de máxima importancia en los procesos de tipo Fischer-Tropsch.

Para poder aclarar el comportamiento del CO en la adsorción de metanol y discernir si la ruptura del enlace C-O tiene su origen en el  $\text{CH}_3\text{OH}$  (o/y en alguno de los productos de su descomposición  $\text{CH}_x\text{O}$ ) o en la molécula de CO, hemos llevado a cabo experimentos de adsorción de CO en Ru(0001). Además este tipo de experimentos, nos ayudarán a descartar la posible contribución de contaminantes o artefactos experimentales en el desplazamiento del CO observado.

En un primer experimento, la superficie se expone a CO mientras se van tomando sucesivos diagramas de LEED a medida que se va aumentando la presión hasta llegar a un valor de  $2.5 \times 10^{-4}$  mbar, siguiendo la misma secuencia que para el caso de exposición a



metanol. Entre medida y medida se apaga el filamento del LEED para no degradar la capa de CO. En la Figura 4.4 (a) se observa el diagrama de LEED de la superficie del Ru(0001) limpia. Al exponer la superficie a presiones en torno a los  $10^{-8}$  mbar de CO, observamos una simetría  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  (Figura 4.4 (b)), que evoluciona a una  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ , cuando la presión alcanza los  $10^{-7}$  mbar. Esta es una simetría que podemos apreciar claramente en el diagrama de LEED de la Figura 4.4 (c).

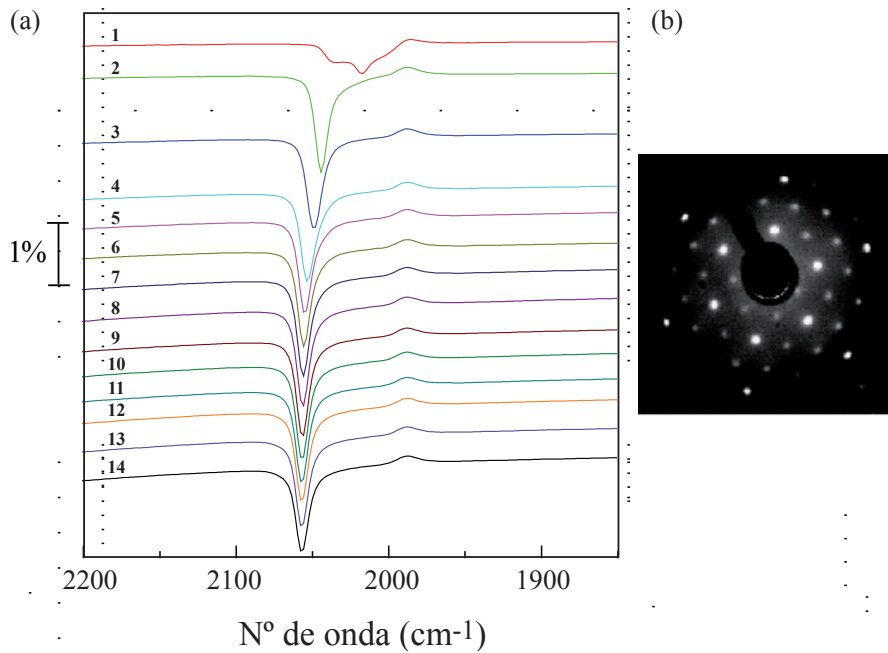


**Figura 4.4.** Evolución del diagrama de LEED al exponer la superficie plana de Ru(0001) a CO. (a) Superficie limpia de Ru(0001) (74 eV), (b) Superficie de Ru(0001) expuesta a una presión de CO de  $2.5 \times 10^{-8}$  mbar. Se observa un diagrama de LEED con simetría  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  (74 eV). (c) Superficie de Ru(0001) expuesta a una presión de CO de  $10^{-4}$  mbar. El diagrama de LEED muestra ahora una simetría  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  (79 eV).

En términos generales, este resultado está de acuerdo con la literatura.<sup>80</sup> Hasta el momento, no se aprecian signos claros de carbono atómico en la superficie, aunque esta técnica no sea la apropiada para ver esto, por lo menos si el carbono atómico no forma una estructura ordenada, como por ejemplo grafeno.

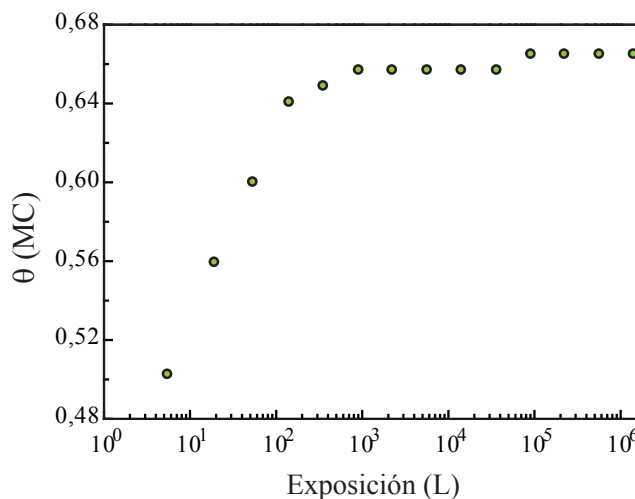
Hemos llevado a cabo este mismo experimento pero analizándolo con otra técnica experimental, IRAS. Con la intención de descartar la posibilidad de contaminantes (como hidrocarburos) provenientes de la línea de gases, hemos utilizado la misma línea de gases y válvulas de fugas que utilizamos en el experimento de la adsorción de metanol. Los espectros, así como el diagrama de LEED tomado al finalizar el experimento, se muestran en la Figura 4.5.

Para la menor exposición se observa una banda ancha y múltiple que muestra, al menos, tres componentes, y que rápidamente se convierte en una banda simple. La banda,



**Figura 4.5.** (a) Evolución de los espectros de infrarrojo sobre la superficie plana de Ru(0001) durante la adsorción de CO al aumentar la presión y la exposición de CO, como se indica en la Tabla 4.1. La secuencia es la misma que en el experimento de adsorción de metanol. (b) Diagrama de LEED tomado después del espectro 14, que muestra una simetría  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  (74 eV).

que se corresponde al modo de vibración de elongación del CO, se desplaza a medida que aumenta la exposición hacia números de onda mayores hasta alcanzar un valor de saturación alrededor de los 1000 L. La Figura 4.2 muestra la evolución tanto del área integrada como de la posición de la banda de CO comparada con la de metanol. El área de la banda durante la exposición a CO aumenta en un principio, aunque rápidamente empieza a disminuir (aunque, como veremos a continuación, el recubrimiento sigue aumentando). Por contra, la posición del pico va aumentando continuamente, indicando una evolución de la capa adsorbida de CO hacia una estructura más densa y compacta. Utilizando nuevamente los datos de Pfnür *et al.*<sup>80</sup> podemos estimar el recubrimiento máximo de CO en 0.67 MC, casi 0.1 MC más que el recubrimiento máximo obtenido en el caso de adsorción de metanol. En comparación con el metanol, este valor de saturación permanece constante como puede verse en la Figura 4.6 donde se representa el recubrimiento de CO en monocapas (MC) en función de la exposición de CO.

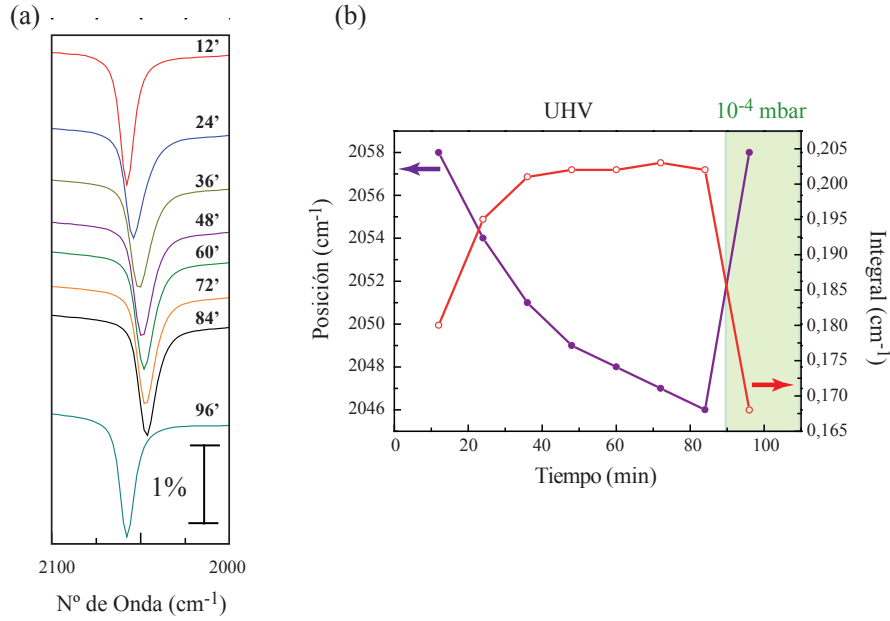


**Figura 4.6.** Evolución del recubrimiento ( $\theta$ ) de la capa adsorbida de CO en función de la exposición. Datos obtenidos a partir del experimento realizado de adsorción de CO sobre una superficie plana de Ru(0001) (Figura 4.5 (a)).

Si comparamos los espectros de las Figuras 4.1 (a) y 4.5 (a), observamos que la evolución de la capa adsorbida de CO cuando se expone directamente a CO es muy diferente a cuando se expone a metanol. En este caso, además, no se ve ningún signo de pasivación de la superficie o desplazamiento de CO.

Podemos realizar un experimento adicional que reafirma la teoría de la inactividad del CO en cuanto a su disociación sobre la superficie de rutenio, así como la ausencia de otras especies adsorbidas en superficie. En éste, adsorberemos CO sobre la superficie de Ru(0001) mientras se van tomando espectros de infrarrojo. La presión inicial (en el primer espectro) de CO es de  $10^{-4}$  mbar. A continuación se cierra la válvula de fugas pero se continua tomando espectros (de 12 minutos cada uno) durante 90 minutos más. Los espectros (presentados en la Figura 4.7 (a)) muestran que la banda de CO se desplaza gradualmente hacia menores números de onda y su área integrada aumenta. Todo esto indica que se está produciendo una desorción continua de la capa de CO adsorbida al reducirse la presión de CO de  $10^{-4}$  mbar a  $10^{-9}$  mbar.

Con este experimento y un modelo de desorción simple, podemos estimar la energía de desorción del CO. Este modelo de desorción simple queda descrito por la siguiente



**Figura 4.7.** Espectros de infrarrojo (a) y evolución de la banda de CO (b) tanto en número de onda (eje izquierdo) como en intensidad (eje derecho) durante su desorción parcial de la superficie de Ru(0001) a temperatura ambiente. Inmediatamente después de exponer la superficie a una presión de CO de  $10^{-4}$  mbar durante 12 minutos (primer punto), se cierra la válvula y se evacua la campana mientras se siguen tomando espectros. Finalmente (último punto) se vuelve a exponer la superficie a una presión de  $10^{-4}$  mbar.

ecuación:

$$\frac{d\theta}{dt} = -\nu_{des}\theta \quad (4.1)$$

Siendo  $\theta$  el recubrimiento y  $\nu_{des}$  el factor de Arrhenius que a su vez viene descrito por la siguiente ecuación:

$$\nu_{des} = \nu_0 e^{-\frac{E_d}{kT}} \quad (4.2)$$

Donde  $\nu_n$  es un pre-factor,  $E_d$  es la energía de desorción,  $k$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura. Resolviendo la ecuación diferencial 4.1, obtenemos el recubrimiento en función del tiempo, y mediante un ajuste, la energía de desorción, suponiendo un factor pre-exponencial<sup>79,81,82</sup>  $\nu_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ , obtenemos una energía de desorción del

CO de aproximadamente 1 eV. Este valor se ajusta razonablemente a las energías de desorción del CO que se pueden encontrar en la literatura.<sup>79</sup> Una vez terminado el test de desorción, se vuelve a introducir en la campana una presión de CO de  $10^{-4}$  mbar. El nuevo espectro de infrarrojo muestra la recuperación total del número de onda de la banda de CO ( $2058\text{ cm}^{-1}$ ) inicial (Figura 4.7 (b)). Por otra parte, el área integrada del pico de CO que había ido aumentando paulatinamente durante la desorción, recupera un valor incluso menor que el inicial. Este comportamiento indica que la capa final de CO es más densa que la capa adsorbida inicialmente (previa a la desorción), es decir, hay una recuperación total de la capa inicial y todo indica que no hay ninguna otra especie en la superficie, a parte de CO. El diagrama de LEED obtenido después de la readsorción de CO muestra una simetría  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  muy bien definida, sin signos de otras especies adsorbidas, diagrama de difracción igual al que se muestra en la Figura 4.5 (b). Comparando los diagramas de LEED de la adsorción de CO (Figura 4.5 (b)) y de metanol sobre Ru(0001) (Figura 4.1(b)), comprobamos que los puntos de difracción están muchos más definidos y son muchos más intensos para el caso del CO, lo que indica que la capa de CO  $2\sqrt{3}$  es más imperfecta cuando adsorbemos metanol que cuando adsorbemos CO directamente. Este hecho se debe a que en el caso de adsorción de metanol, además de CO hay otras especies adsorbidas en la superficie, intercaladas con la capa de CO, que se han originado como consecuencia de la deshidrogenación y de la ruptura del enlace C-O. Los resultados del experimento de desorción (Figura 4.7) descartan además la posible entrada de impurezas en la campana al introducir CO (o metanol).

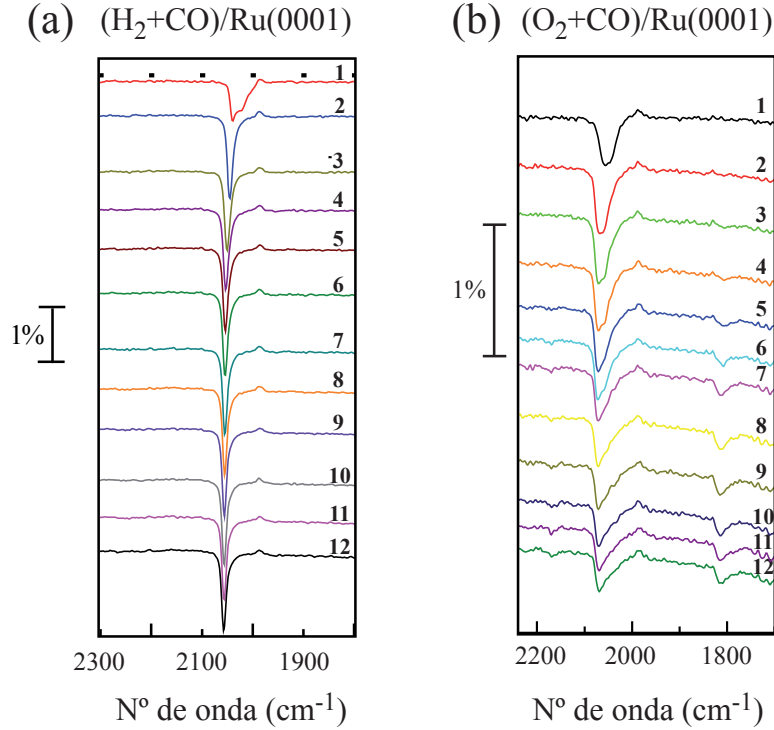
En resumen, y bajo las condiciones experimentales mencionadas, el CO no se disocia de forma detectable en la superficie plana del Ru(0001). Por tanto, las especies atómicas (oxígeno o carbono) adsorbidas en la superficie durante la exposición a metanol, necesariamente deben de originarse por la ruptura del enlace C-O del metanol o de alguno de sus intermedios de deshidrogenación ( $\text{CH}_x\text{O}$ ,  $x=1,2,3$ ), pero en ningún caso provienen del CO. Podemos apoyar este resultado con un estudio reciente,<sup>68</sup> que combina cálculos DFT (Teoría del Funcional de la Densidad) con experimentos de TPD (Desorción Térmica Programada), en el que demuestran que el CO se disocia únicamente en los escalones de la superficie de rutenio, con una barrera energética de 1.3-1.5 eV. Ésta es una energía de activación bastante alta a temperatura ambiente. De hecho, los mismos autores, concluyen que a 300 K el CO no se disocia apreciablemente en el Ru(0001).

## 4.5 Coadsorci3n de $\text{H}_2+\text{CO}$ y $\text{O}_2+\text{CO}$ sobre una superficie plana de Ru(0001)

Basado en los datos anteriores, estamos proponiendo la existencia de una segunda ruta de descomposici3n del metanol: la ruptura del enlace C-O. Principalmente hay dos objeciones a esta propuesta. Una de ellas relacionada con que la especie que produce el bloqueo de los sitios activos del catalizador sea el hidr3geno proveniente del camino de deshidrogenaci3n del metanol. La otra resulta de que la especie bloqueante sea el ox3geno, en forma de impureza del metanol o proveniente del gas residual de la campana. Para descartar la relaci3n de ambas especies como envenenadores del catalizador y demostrar que el carbono at3mico (o especies carbon3ceas) y el ox3geno, derivados de la ruptura del enlace C-O son las especies causantes de la pasivaci3n de la superficie de rutenio en la descomposici3n del metanol, hemos realizado experimentos de coadsorci3n de CO tanto con hidr3geno como con ox3geno.

Para el caso de la coadsorci3n de  $\text{H}_2$  y CO, las presiones parciales de CO son las mismas que las que se usaron en el experimento de la Figura 4.5 (a). Las presiones parciales de  $\text{H}_2$  son el cu3druple que las de CO, para as3 favorecer una superficie con alto recubrimiento de hidr3geno at3mico. A pesar de que el hidr3geno se adsorbe con facilidad en la superficie de Ru(0001) aunque esta est3 recubierta de CO,<sup>83</sup> hemos dosificado en primer lugar el  $\text{H}_2$  para asegurarnos un buen recubrimiento de hidr3geno anterior a la adsorci3n de CO. En la Figura 4.8 (a) se muestra la evoluci3n de los espectros de infrarrojo durante el experimento. Como se puede comprobar, esta evoluci3n es muy similar a la que se produce en el caso de adsorci3n de CO sobre rutenio (Figura 4.5 (a)), adem3s la banda de CO no se desplaza para las exposiciones m3s altas. Los diagramas de LEED tomados despu3s del experimento, muestran una simetr3a, ya conocida,  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ , como era de esperar teniendo en cuenta la posici3n de la banda de CO en los espectros. Claramente, a temperatura ambiente, el hidr3geno no desplaza al CO de la superficie o modifica la simetr3a de la capa adsorbida.

H y CO en Ru(0001) interaccionan repulsivamente y, debido a interacciones laterales, ambas especies se segregan formando islas.<sup>83-85</sup> Se ha corroborado<sup>84</sup> que el desplazamiento de H por mol3culas de CO comienza alrededor de los 250 K. Como ya hemos mencionado anteriormente, las grandes diferencias en la posici3n y en la simetr3a de adsorci3n observadas para la banda a  $2010\text{ cm}^{-1}$  despu3s de una larga exposici3n a metanol, indican que existe una convivencia de diferentes especies en la superficie, no un simple efecto de



**Figura 4.8.** Evolución de los espectros de infrarrojo para: (a) coadsorción de H<sub>2</sub> y CO y (b) coadsorción de O<sub>2</sub> y CO sobre Ru(0001) a temperatura ambiente, en un experimento análogo a los de las Figuras 4.1 (a) y 4.5 (a). La razón entre las presiones parciales es de  $P_{O_2}:P_{CO}=4:1$  y  $P_{H_2}:P_{CO}=4:1$  respectivamente para cada experimento. Las presiones parciales de CO para cada espectro pueden verse en la tabla 4.1.

compresión o desplazamiento, como proponen Morgan *et al.*<sup>86</sup> para bajas temperaturas. Otra consecuencia interesante, se deriva de las repulsiones laterales entre H y CO. Yates *et al.*<sup>83</sup> proponen un experimento en el que se preadsorbe CO en Ru(0001) antes de adsorber H<sub>2</sub> y muestran cómo la presencia de CO obliga a que el hidrógeno se desorba a temperaturas más bajas de lo habitual. De hecho, el pico máximo de desorción está en 300 K. Es decir, teniendo en cuenta los efectos de segregación, y el pico de desorción (que implica que el hidrógeno se ha desorbido a temperatura ambiente), en nuestros experimentos el recubrimiento de H en superficie durante la descomposición de metanol no puede ser muy alto.

Por otro parte, también existe la posibilidad de que estemos introduciendo oxígeno como impureza del metanol en la campana de infrarrojo y que este oxígeno sea el elemento que desplaza al CO y cambia su simetría de adsorción. Para poder descartar esto, hemos llevado a cabo un experimento de coadsorción de O<sub>2</sub> y CO, con las mismas condiciones experimentales que para la coadsorción de H<sub>2</sub>. En este caso, la válvula de oxígeno también se abre antes que la de CO, para así asegurarnos una superficie recubierta de oxígeno. En la Figura 4.8 (b) se muestran la evolución de la banda de CO a medida que aumenta la exposición. Comparado con el experimento de CO/Ru(0001), la banda asociada al CO situado *on top* está desplazada hacia mayores números de onda. Las moléculas de CO están, en este caso, influidas por los átomos de oxígeno vecinos, que debilitan el enlace Ru-CO. A una cierta exposición, comienza a aparecer una pequeña y nueva banda alrededor de los 1810 cm<sup>-1</sup>, que corresponde al CO adsorbido en una posición *hollow fcc*,<sup>87</sup> denominada erróneamente en muchos casos *bridge*. En los diagramas de LEED realizados después del experimento, se observa una simetría (2 × 2) de la capa adsorbida, ya descrita anteriormente por Schiffer *et al.*<sup>87</sup> Los mismos autores proponen una celda unidad formada por dos moléculas de CO y un átomo de oxígeno.<sup>87</sup> Los átomos de oxígeno estarían en la posición *hollow hcp*, mientras que una de las moléculas de CO estaría *on-top* y la otra en una posición *fcc* de simetría 3. En nuestro caso, además, observamos que el filamento del LEED degrada lentamente la simetría (2 × 2) proveniente del CO coadsorbido con O<sub>2</sub>, lo que no ocurre para el caso de la capa (2 × 2) observada después de exponer la superficie de rutenio a altas presiones de metanol (Figura 4.1). A pesar de que ambas capas tienen la misma simetría, esto nos hace pensar que su naturaleza es distinta, lo que tiene bastante sentido teniendo en cuenta que en uno de los experimentos estamos adsorbiendo metanol y en el otro directamente CO y oxígeno.

Como argumento adicional, los experimentos que se detallan en el Capítulo 5, de coadsorción de oxígeno y metanol, evidencian la estabilización de intermedios de reacción de la deshidrogenación del metanol. Intermedios, que no han sido detectados en esta primera parte de experimentos. Por tanto, el oxígeno no parece ser ni un contaminante ni la especie que bloquea y desplaza a las moléculas de CO durante adsorción de metanol.

## 4.6 Ruptura del enlace C-O

Como se ha mostrado con los experimentos anteriores, la evolución de la capa adsorbida de CO es muy diferente si adsorbemos directamente CO o si es metanol la especie adsorbida.



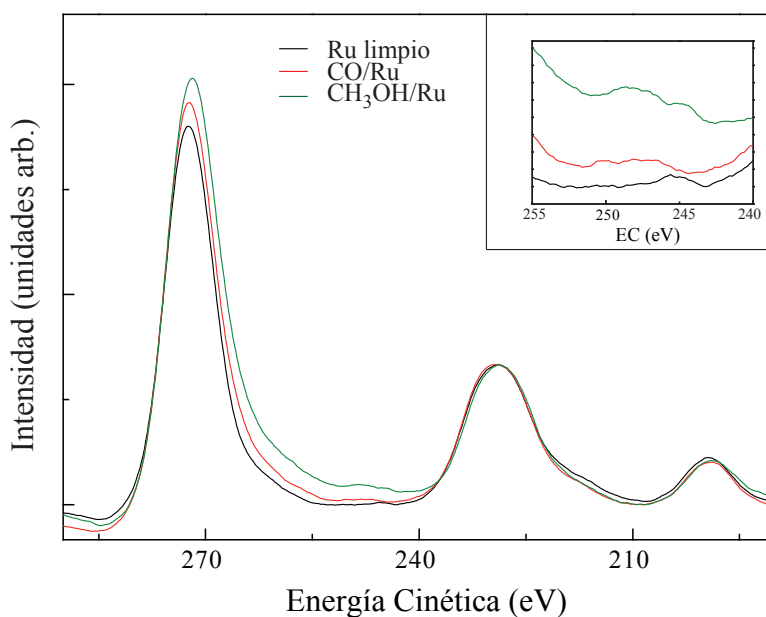
Para altas exposiciones de metanol el recubrimiento de CO en Ru(0001) decrece, mientras que se estabiliza y permanece constante cuando la superficie se expone a CO. Por otra parte, al exponer a metanol, la simetría de la capa adsorbida de CO cambia (de una  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  a una  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ , para terminar finalmente en una  $(2 \times 2)$ ). No es así en el caso de adsorción de CO, donde la simetría permanece constante  $((2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ)$ . Esta es una de las razones por las que suponemos que debe existir un mecanismo que va bloqueando los sitios activos de la superficie donde se produce la adsorción de metanol. Recordamos que ya hemos descartado que sean el hidrógeno o el oxígeno los elementos que bloqueen estas zonas.

Los espectros AES (Espectroscopía de Electrones Auger), tomados después de los diferentes experimentos de adsorción, no muestran ningún otro elemento más en la superficie, salvo carbono, oxígeno y rutenio. El hecho de que los picos de rutenio y carbono solapen en el espectro Auger y de que, además, el pico de carbono sea asimétrico y ancho, hace que con la técnica de AES resulte muy complicado detectar pequeñas cantidades de carbono en la superficie, así como discernir entre carbono atómico o carbono proveniente de la molécula de CO. Además el cañón de electrones modifica la capa adsorbida de CO en el Ru(0001)<sup>88</sup> como ya hemos comprobado al observar una transición de la simetría  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  a la  $(2 \times 2)$  mientras se toman los diagramas de difracción. Aun así, hemos realizado un estudio detallado de los espectros Auger de:

1. Una superficie limpia de rutenio
2. Una superficie de rutenio expuesta a altas presiones de CO
3. Una superficie de rutenio expuesta a altas presiones de metanol.

La idea es ver si a partir de estos espectros podemos obtener información acerca de las especies que se quedan adsorbidas en la superficie después de los experimentos, y así dar un prueba más de la existencia de un segundo camino de descomposición del metanol: la ruptura del enlace C-O.

En la Figura 4.9 se muestran estos espectros. El espectro Auger del rutenio, tiene tres picos característicos, de los cuales el pico de la transición MVV, en 273 eV es el más intenso. Por su parte el carbono tiene su pico característico correspondiente a la transición KLL en 272 eV. Estudiando estos picos se evidencian dos diferencias principales entre la superficie expuesta a metanol y la expuesta a CO. Por una parte el pico es más asimétrico en el caso del metanol. Esto indicaría una mayor cantidad de carbono. Por otra, la proporción entre

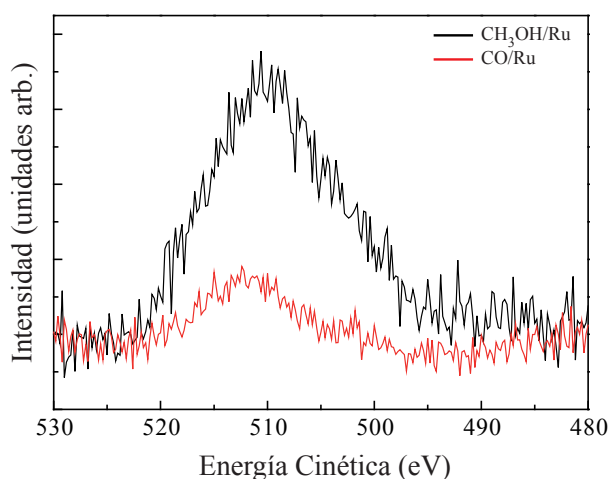


**Figura 4.9.** Espectros Auger de la superficie del Ru(0001) en condiciones diferentes. El espectro negro corresponde a la superficie limpia de rutenio, el rojo a la superficie de Ru(0001) después de ser expuesta a altas presiones de CO, y el verde a la superficie después de ser expuesta a altas presiones de metanol. En el detalle de la figura, se muestra una ampliación de las perturbaciones asociadas al carbono carbídico en superficie.

las intensidades  $I_{273}^{Ru}/I_{230}^{Ru}$  es mayor. Como el pico a 230 eV pertenece únicamente al rutenio, este resultado implica que la cantidad de carbono (ya sea atómico o proveniente del CO) es mayor después de exponer a metanol que a CO. Teniendo en cuenta que para altas exposiciones de metanol los espectros de infrarrojo muestran una menor concentración de CO que en el caso en que se expone la superficie a CO, esta mayor concentración de C que observamos en los espectros Auger debe tener su origen en el carbono atómico (o los  $CH_x$ ) producido durante la ruptura del enlace C-O.

Además, se aprecia un corrimiento hacia menores energías cinéticas del pico en 273 eV en el espectro de Ru expuesto a metanol, resultado que ya fue comprobado por Grant *et al.*<sup>88</sup> Asimismo, entre los dos picos principales de rutenio (273 eV -250 eV) se observan unas pequeñas perturbaciones (detalle de la Figura 4.9), más evidentes en el caso de exposición a metanol. En la literatura, estas perturbaciones están asociadas al carbono carbídico (o

carbono atómico) presente en las superficies de metales de transición (Ru,<sup>89</sup> Rh<sup>90</sup> o Ni<sup>91</sup>). Por último, la cantidad de oxígeno en la superficie expuesta a metanol es mayor. Esto puede comprobarse si se compara el pico KLL del oxígeno a 512 eV con el de rutenio a 230 eV. El cociente entre las intensidades de ambos,  $I_{512}^O/I_{230}^{Ru}$ , es de 0.18 para el caso en que la superficie se expone a CO y de 0.25 para el caso del metanol. Lo que tiene mucho sentido, si tenemos en cuenta que en la superficie expuesta a metanol, no sólo hay CO sino que también hay oxígeno atómico y carbono resultado de la ruptura del enlace C-O. En la Figura 4.10, se muestra en detalle el pico Auger del oxígeno normalizado al pico principal del rutenio (en 273 eV), para la superficie expuesta a CO y la expuesta a metanol.

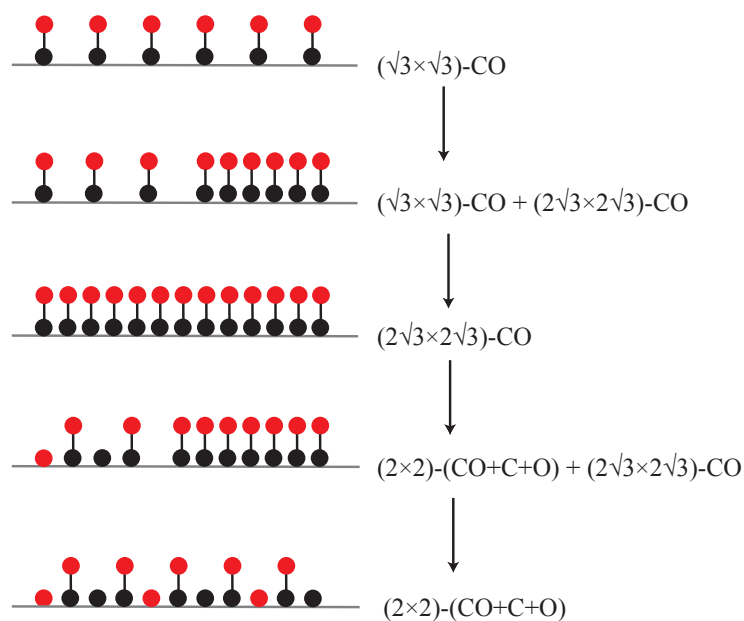


**Figura 4.10.** Espectros Auger del pico de oxígeno de la superficie del Ru(0001) en condiciones diferentes. El espectro rojo corresponde a la superficie de Ru(0001) después de ser expuesta a altas presiones de CO, y el negro a la superficie después de ser expuesta a altas presiones de metanol.

Todas estas observaciones relacionadas con los espectros Auger, indican que en la superficie expuesta a metanol la concentración tanto de carbono carbídico como de oxígeno atómico es mayor. Aunque con estas observaciones no podamos concluir de forma definitiva que se está produciendo una ruptura del enlace C-O, sí que es cierto que son todos claros indicios, que apoyan fuertemente nuestra propuesta.

En resumen, y como conclusión de estos resultados, podemos decir que en la descomposición del metanol sobre una superficie plana de Ru(0001) a temperatura ambiente, están

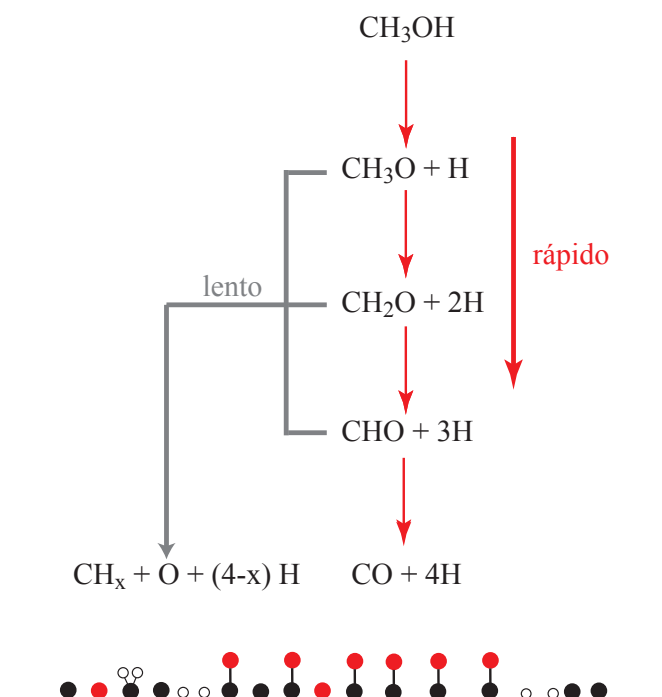
involucrados dos caminos simultáneos, uno es la deshidrogenación (cuyo producto final es el CO) y el otro implica la ruptura del enlace C-O, cuyos productos finales (carbono y oxígeno atómico) desplazan gradualmente al CO, pasivando la superficie y por tanto frenando la reacción de descomposición. No podemos descartar que haya también en la superficie especies carbonáceas ( $\text{CH}_x$ ), aunque no hemos detectado indicios de su existencia con la técnica de IRAS. El hecho de que haya un desplazamiento del CO se debe a que mientras que el carbono y el oxígeno son muy estables en la superficie, el CO puede desorberse en fase gas. A pesar de que la tasa de desorción a temperatura ambiente del CO en Ru(0001) es relativamente baja, los sitios vacíos que dejan las moléculas de CO al desorberse, son ocupados en parte por oxígeno o carbono. A su vez, esto implica una disminución de los sitios activos donde se adsorbería el metanol (y por tanto el CO). Durante la



**Figura 4.11.** Esquema de las especies atómicas y moleculares más abundantes en la superficie a medida que se aumenta la exposición a metanol (de arriba a abajo) con sus correspondientes simetrías de adsorción. La coexistencia de estas especies con otras ( $\text{CH}_x$ , H...) no se descarta.

descomposición de metanol, también hemos visto cómo va variando la simetría de la capa adsorbida de CO. Para exposiciones pequeñas se obtiene una simetría  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ ,

que se transforma, para mayores exposiciones en una  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ . Esta densa capa de CO vuelve a transformarse en una menos densa de simetría  $(2 \times 2)$ , formada no solo por el CO adsorbido, sino también por los otros dos productos de descomposición, oxígeno y carbono. En la Figura 4.11 se muestra el esquema de de las especies adsorbidas en la superficie y su simetría de adsorción durante la exposición a metanol, teniendo en cuenta los caminos de descomposición del metanol de la Figura 4.12.



**Figura 4.12.** Caminos principales de reacción de la descomposición de metanol en Ru(0001), tal y como se proponen en este trabajo, para superficies tanto planas como con defectos. El camino vertical (en rojo) representa el proceso de deshidrogenación, cuyo producto final es el CO, siendo este camino el más rápido a temperatura ambiente. El camino transversal (en gris), lento, representa la ruptura del enlace C-O, cuyos productos finales son C,  $\text{CH}_x$ , H y O. El hecho de que este camino tenga tres orígenes, se debe a que no podemos identificar cuál es el precursor de la ruptura del C-O.

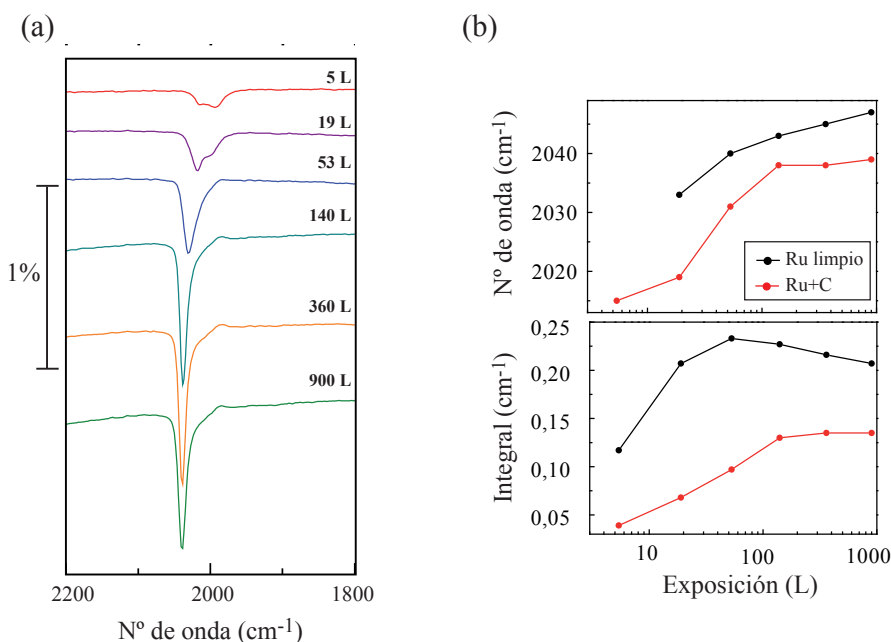
Concluimos, con todos los experimentos discutidos anteriormente, que la descomposición del metanol sobre Ru(0001) no puede explicarse solamente con un camino de reacción, la deshidrogenación, sino que debe de existir un segundo camino que implique la ruptura

del enlace C-O. Este camino se produce de forma paralela a la deshidrogenación, aunque de forma más, lenta dejando en la superficie especies muy estables: carbono y oxígeno atómico.

## 4.7 Adsorción de metanol sobre una superficie plana de Ru(0001) con impurezas de carbono

Este experimento demuestra que el carbono atómico produce un efecto de bloqueo limitando los sitios en la superficie donde tiene lugar la descomposición del metanol. Expondremos metanol a una superficie plana de Ru(0001) con impurezas de carbono. El carbono es la impureza más común del rutenio y se segrega hacia la superficie al calentar. En primer lugar hemos realizado dos ciclos de calentamiento. El primero a 850 °C durante 2 minutos y un segundo a 800 °C durante 2 minutos también. Comprobamos mediante espectroscopía Auger que el pico principal del rutenio tiene un hombro que lo hace asimétrico. Este hombro se debe a la contribución del pico de carbono, que como ya explicamos con anterioridad, coincide con el pico principal del rutenio. Por tanto la superficie de la muestra tiene carbono. El diagrama de LEED obtenido no muestra ninguna simetría especial, por lo que el carbono se hallará en forma de carbono atómico o de agregados. Después hemos expuesto esta superficie contaminada a metanol al mismo tiempo que tomábamos espectros de infrarrojo. Esta parte del experimento es igual a los experimentos anteriormente descritos. Cada espectro tiene una duración de doce minutos. En la Figura 4.13 (a) se pueden ver los espectros obtenidos con sus correspondientes exposiciones.

Vemos sólo la banda asociada al modo de vibración del CO en torno a los 2030  $\text{cm}^{-1}$ . No se detectan otros intermedios, por lo que podemos decir que el carbono atómico, como impureza, no estabiliza intermedios de reacción en la descomposición del metanol. Volviendo al efecto de bloqueo que produce el carbono, lo interesante es comparar estos resultados con los obtenidos en el caso de la descomposición de metanol sobre una superficie plana y limpia de rutenio, resultados que se mostraron en la Figura 4.1 (a). En la Figura 4.13 (b) se comparan estos dos experimentos en lo que se refiere a número de onda y área integrada de la intensidad. Como se puede ver, tanto el número de onda como el área integrada son menores para el caso de la superficie contaminada con carbono. Los estados iniciales en el caso de la superficie con carbono, deberían ser similares a los estados finales para la superficie limpia, estados en los que la superficie ya se ha contaminado con carbono y efectivamente lo son (Figura 4.2). Además, y una vez terminado el experimento



**Figura 4.13.** (a) Evolución de los espectros de infrarrojo sobre una superficie plana de Ru(0001) con impurezas de carbono atómico. (b) Evolución de las posiciones (arriba) y áreas integradas (abajo) de la banda del CO durante la exposición a metanol de la superficie de Ru(0001) limpia (círculos negros) y la superficies contaminada con impurezas de carbono (círculos rojos).

de adsorción de metanol, tomamos un diagrama de LEED de la superficie. El diagrama obtenido muestra una simetría ( $2 \times 2$ ), lo que nuevamente es igual al diagrama de LEED obtenido para altas exposiciones de metanol sobre la superficie limpia de rutenio (4.1 (c)).

## 4.8 Descomposición de metanol sobre superficies de Ru(0001) con defectos

Hemos llevado a cabo el mismo tipo de experimentos realizados en las secciones anteriores, con idénticas condiciones experimentales (presión, temperatura y exposición) pero en este caso, hemos bombardeado previamente con iones de argón, con una energía de 1 keV y durante 1 hora la superficie de Ru(0001). El objetivo, es realizar un estudio del papel de los defectos en la descomposición de metanol sobre Ru(0001). ¿Pueden los defectos estabilizar intermedios de reacción?, ¿o modificar la cinética de reacción? ¿o dar lugar a la creación

de un nuevo camino de reacción?.

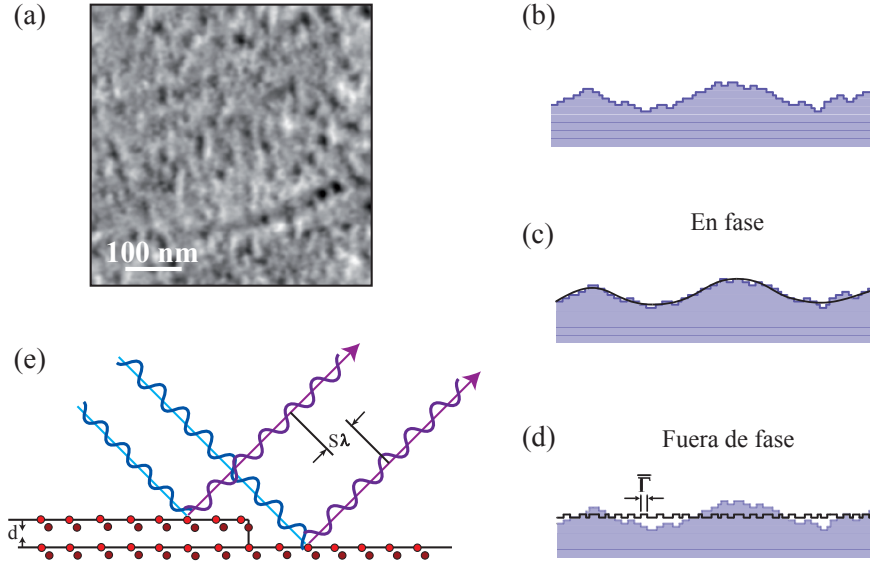
#### 4.8.1 Caracterización estructural de superficies de Ru(0001) con defectos

El bombardeo iónico a bajas energías sobre superficies de metales produce una gran variedad de defectos en la superficie. Los más abundantes son las vacantes producidas después de la recombinación de los defectos generados en los procesos de colisión inducidos por el ión incidente. Estas vacantes se difunden y aglomeran formando islas de vacantes. Si la dosis y el flujo de iones son lo suficientemente altos, nuevas islas de vacantes nuclearán dentro de las ya existentes, dando lugar a una morfología característica, compuesta de múltiples niveles separados por escalones atómicos.<sup>92,93</sup> Los defectos más comunes después de un bombardeo iónico de estas características son escalones que se extienden a lo largo de las direcciones cristalográficas más compactas, con *kinks* que corrigen la dirección de estos escalones cuando se desvía de la dirección de simetría más compacta. En la literatura podemos encontrar imágenes de STM (Microscopio de Efecto Túnel) de Ru(0001) bombardeado que muestran este tipo de morfología.<sup>62</sup> En la Figura 4.14 (a), la imagen de AFM muestra el efecto causado por un bombardeo iónico de este tipo, con la presencia de agujeros y protuberancias. Los valles tienen una profundidad máxima de 1.2 nm, lo que corresponde aproximadamente a 6 capas atómicas expuestas.

Cuando una superficie tiene una gran densidad de defectos (escalones y terrazas) como la de la Figura 4.14 (b), el diagrama de LEED que obtendremos de ella, en según qué condiciones, puede dar información acerca de la distribución y naturaleza de los defectos, y en nuestro caso concreto de la separación media de los escalones<sup>73</sup> ( $\bar{\Gamma}$ ). Las condiciones en las que podemos tomar un diagrama de LEED son dos:

- *En fase* o en condición de Bragg, en la que los electrones, provenientes de terrazas consecutivas (Figura 4.14 (e)), interfieren constructivamente. En estas condiciones no se puede obtener información de los escalones atómicos. Sí, en cambio, de la separación entre estructuras nanométricas. (Figura 4.14 (c)).
- *Fuera de fase* o en condición anti-Bragg, los electrones, provenientes de terrazas consecutivas (Figura 4.14 (e)), interfieren destructivamente. Esta condición es más sensible a la morfología de la superficie a escala atómica y nos permite determinar el tamaño medio de las terrazas ( $\bar{\Gamma}$ ). (Figura 4.14 (d)).



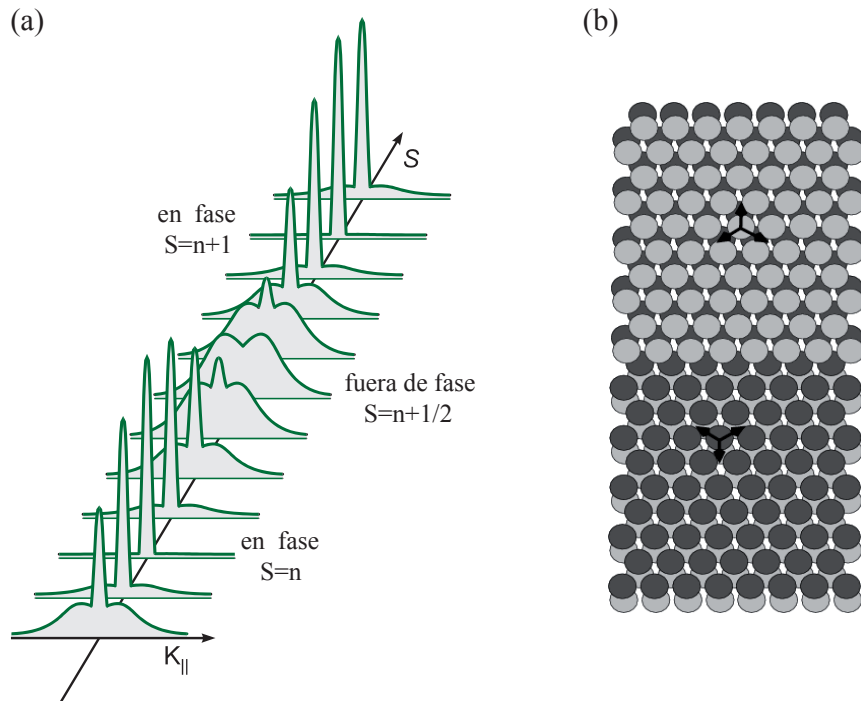


**Figura 4.14.** (a): Imagen de AFM de  $(500 \times 500) \text{ nm}^2$  de una superficie de Ru(0001) bombardeada. (b) Esquema de una superficie con defectos, en su mayoría terrazas y escalones.<sup>73</sup> (c) Esquema de la información que se obtiene de esta superficie con defectos con un LEED cuando nos encontramos en la condición de *fase* o de Bragg.<sup>73</sup> (d) Esquema de la información que se obtiene de esta superficie con defectos con un LEED cuando nos encontramos en la condición de *fuera de fase*.<sup>73</sup> (e) Contraste de fase en el borde de un escalón. Los electrones dispersados desde terrazas consecutivas separadas por un átomo interfieren con una diferencia de fase de  $2\pi S$ , siendo  $S$  la fase de dispersión, que describe la diferencia de fase en términos de la longitud de onda de los electrones cuando son dispersados desde terrazas adyacentes, teniendo las terrazas una diferencia de alturas  $d$ .

Conociendo la energía a la que se toma un diagrama de LEED, podemos determinar si nos encontramos en condición de *fuera de fase* o de Bragg. Para ello, hay que calcular la *fase de dispersión* ( $S$ ), que describe la diferencia de fase en términos de la longitud de onda de los electrones cuando éstos son dispersados desde terrazas adyacentes, teniendo estas terrazas una diferencia de altura  $d$ , tal y como se esquematiza en la Figura 4.14 (e). La fase de dispersión  $S$  se define como:

$$S = \frac{K_{\perp} d}{2\pi} \quad (4.3)$$

Donde  $K_{\perp}$  es la componente perpendicular del vector de dispersión ( $\mathbf{K}$ ). En condiciones de *fuera de fase*, la fase de dispersión toma un valor de  $S = n + 1/2$ , siendo  $n$  un número



**Figura 4.15.** (a) Comportamiento del perfil de un punto de difracción en función de la fase de dispersión ( $S$ ) para una superficie con defectos.<sup>73</sup> (b) Esquema de una superficie de un metal *hcp* (0001) con un escalón. Como se comprueba con ayuda de las flechas, las terrazas no son equivalentes.

entero. En condiciones de Bragg,  $S = n$ . En la Figura 4.15 (a), se muestra un esquema del comportamiento de los puntos difractados en un diagrama de LEED según las condiciones en las que está tomado. En condición de Bragg, el punto será único. Por el contrario en condición de *fuera de fase* los puntos se desdoblarán.

El diagrama de LEED de la superficie bombardeada de Ru(0001) muestra en general unos puntos de difracción anchos y un fondo difuso, lo que indica un menor orden lateral debido a la existencia de múltiples defectos en la superficie. En todo caso, para realizar un análisis más profundo de la distribución de defectos en la superficie, necesitamos conocer las condiciones de difracción para nuestro caso concreto. En el caso del Ru(0001), de red hexagonal compacta (*hcp*), hay que tener en cuenta la siguientes premisas:

1. A lo largo de la dirección (0001) las terrazas consecutivas no son equivalentes (Figura 4.15 (b)), debido al empaquetamiento (...*abababab*...) de los planos hexagonales

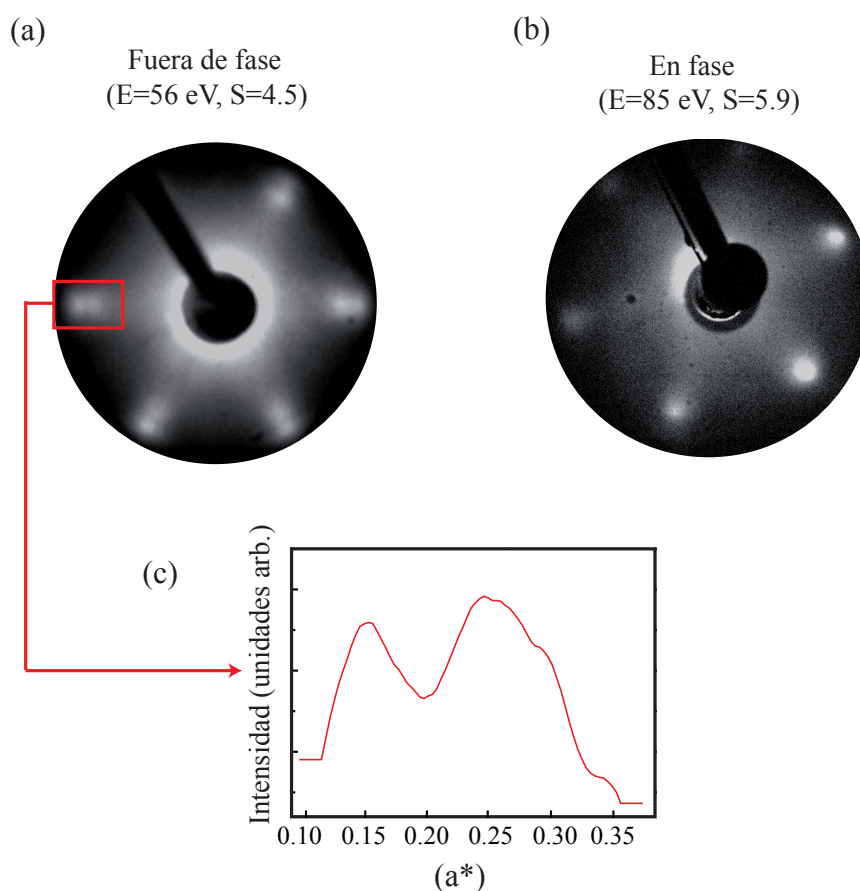
compactos en la orientación (0001). Por lo que en la ecuación 4.3,  $d$  deberá sustituirse por  $d'$ , siendo  $d' = 2d$  y  $d$  un escalón monoatómico. Para el caso concreto del rutenio,  $d=2.14 \text{ \AA}$ .

2. El módulo del vector de onda  $K_{\parallel}$  es igual al módulo del vector unidad que describe en la red recíproca la celda unidad de la superficie (0001) hcp ( $a_1^*$ ) y que para el rutenio es:  $a_1^*=2.7 \text{ \AA}^{-1}$ .

En la Figura 4.16(a) se muestra el diagrama de LEED de la superficie bombardeada de Ru(0001) a baja energía en condiciones de *fuera de fase*. La energía a la que está tomado el LEED es 56 eV, por tanto su fase de dispersión es  $S=4.5$ . Es decir, en condición de *fuera de fase*, los puntos de difracción están desdoblados. Por comparación, hemos tomado otro diagrama de LEED, pero a una energía diferente (85 eV) (Figura 4.16 (b)). Esta energía implica que nos encontramos *en fase* o en condición de Bragg, ya que realizando los cálculos obtenemos un valor de la fase de dispersión  $S=5.9$ , los puntos de difracción no están desdoblados.

Si se compara la distancia entre dos puntos desdoblados con la separación de los puntos (00) y (01) se obtiene una relación 1:10, de lo que se deduce el tamaño medio de las terrazas, en nuestro caso es del orden de 10 distancias interatómicas. Esto puede calcularse con la gráfica que muestra el barrido de la intensidad a lo largo de uno de los puntos de difracción desdoblados (Figura 4.16 (c)). Pero hay que tener en cuenta, que debido a la secuencia de apilamiento del cristal hcp a lo largo de la dirección (0001), las terrazas consecutivas (y/o escalones) no son equivalentes (Figura 4.15 (b)). Por tanto, la separación media en nuestro caso es  $\bar{\Gamma} = 5$  distancias atómicas. Este es un valor medio con mucha dispersión, tal y como se deduce de la anchura y baja definición de los puntos desdoblados.

Por último, respecto a la caracterización química de las superficies bombardeadas, observamos que, si bien en los espectros Auger de la superficie plana de Ru(0001) no se detectaba ninguna impureza, en los de la superficie bombardeada se detectan pequeñas cantidades de oxígeno ( $\sim 0.03 \text{ MC}$ ). Probablemente este oxígeno se encuentra en forma de grupos hidroxilo y proviene del agua residual de la campana. Al tratarse de una superficie con gran cantidad de defectos y por tanto potencialmente más reactiva, los hidroxilos se adsorben con mayor facilidad.

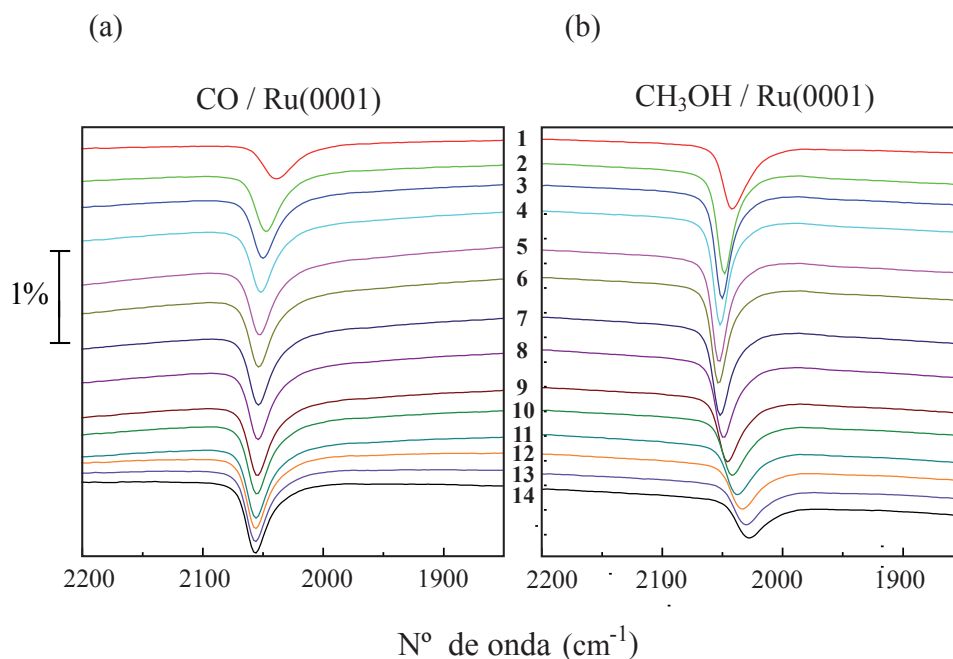


**Figura 4.16.** Diagramas de LEED de una superficie de Ru(0001) bombardeada y por tanto con un gran número de escalones y terrazas. (a) Diagrama tomado a 56 eV en condiciones de *fuera de fase* ( $S=4.5$ ) donde se aprecia el desdoblamiento de los puntos de difracción a partir de los cuales podrá obtenerse el tamaño medio de las terrazas. (b) Diagrama de LEED tomado a 85 eV en condición de Bragg ( $S=5.9$ ). En este caso sólo se observa un punto de difracción sin desdoblar. (c) Gráfica que muestra un barrido en intensidades a lo largo de los puntos desdoblados de diagrama de LEED de (a), en unidades de  $a^*$ , el vector de la red recíproca hexagonal.

#### 4.8.2 Adsorción de metanol y CO sobre superficies de Ru(0001) con defectos

En la Figura 4.17 se muestran los espectros de infrarrojo correspondientes a los experimentos de adsorción de CO (a) y metanol (b) para una superficie de Ru(0001) con defectos. Estos experimentos se han llevado a cabo en las mismas condiciones experimentales y

siguiendo las mismas pautas que los anteriormente realizados para la superficie plana de rutenio. En contraste con la superficie plana, en los espectros de la Figura 4.17 (b) hay un solo pico de CO. Aparentemente la evolución de los espectros es similar en ambas superficies. A bajas exposiciones la intensidad aumenta y el pico se desplaza hacia mayores números de onda, mientras que para altas exposiciones la intensidad de la banda decrece y su posición vuelve a desplazarse hacia menores números de onda. Como en el caso de la superficie plana, los experimentos indican un desplazamiento paulatino de las moléculas de CO adsorbidas en la superficie. Tampoco observamos ninguna otra banda, por lo que podemos concluir que los defectos, bajo estas condiciones experimentales no estabilizan intermedios de reacción.



**Figura 4.17.** Evolución de los espectros de infrarrojo de la superficie de Ru(0001) con defectos durante la adsorción de CO (a) y metanol (b) al aumentar la exposición. Las presiones y exposiciones correspondientes a cada espectro se muestran en la tabla 4.1.

Como experimento de referencia, también hemos estudiado la adsorción de CO en superficies con defectos. Nuevamente la principal diferencia con la superficie plana es que,

a bajas exposiciones, la banda de CO tiene un solo pico. Interpretamos que el hecho de que la banda sólo tenga un pico, tanto para la adsorción de CO como para la de metanol, está relacionado con la alta densidad de defectos en la superficie. Dosis altas de bombardeo iónico producen, como ya habíamos explicado, terrazas muy estrechas separadas por unas pocas distancias interatómicas. Por tanto, ahora no hay grandes zonas donde la capa adsorbida de CO pueda adquirir una simetría concreta.

Otra diferencia entre la superficie plana y la bombardeada es la anchura a media altura (FWHM) de las bandas de absorción, mayor en el caso de la superficie con defectos (comparar los espectros de la Figura 4.5 (a) con los de la Figura 4.17 (a)). Por ejemplo, en el espectro 7 correspondiente a la superficie plana (Figura 4.5 (a)) la anchura es de  $9.6 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que en la superficie bombardeada (Figura 4.17 (a)) es de  $20.3 \text{ cm}^{-1}$ . El por qué de esta diferencia tiene su origen en esta nueva superficie, llena de defectos, donde los sitios de adsorción son diferentes, no solo por el entorno sino también por su geometría.

No obstante, la mayor diferencia entre ambas superficies se encuentra en la cinética de reacción. Comparando las gráficas de la Figura 4.2 podemos destacar dos cosas: primero, la diferencia de posiciones y áreas de las bandas de CO en las exposiciones iniciales. Y segundo, el desplazamiento del máximo de la curva de posición *vs* exposición, que tiene un valor de  $1 \times 10^4 \text{ L}$  para la superficie plana y un valor de  $9 \times 10^2 \text{ L}$  en la bombardeada. Como ya discutimos en la sección anterior, este máximo tiene su origen en el desplazamiento de las moléculas de CO. Este desplazamiento es debido a las especies atómicas (oxígeno y carbono) resultado de la ruptura del enlace C-O. Con esto, podemos concluir que existen indicios de que los defectos aceleran la cinética de reacción.

## 4.9 Descomposición de metanol sobre Pt(111)

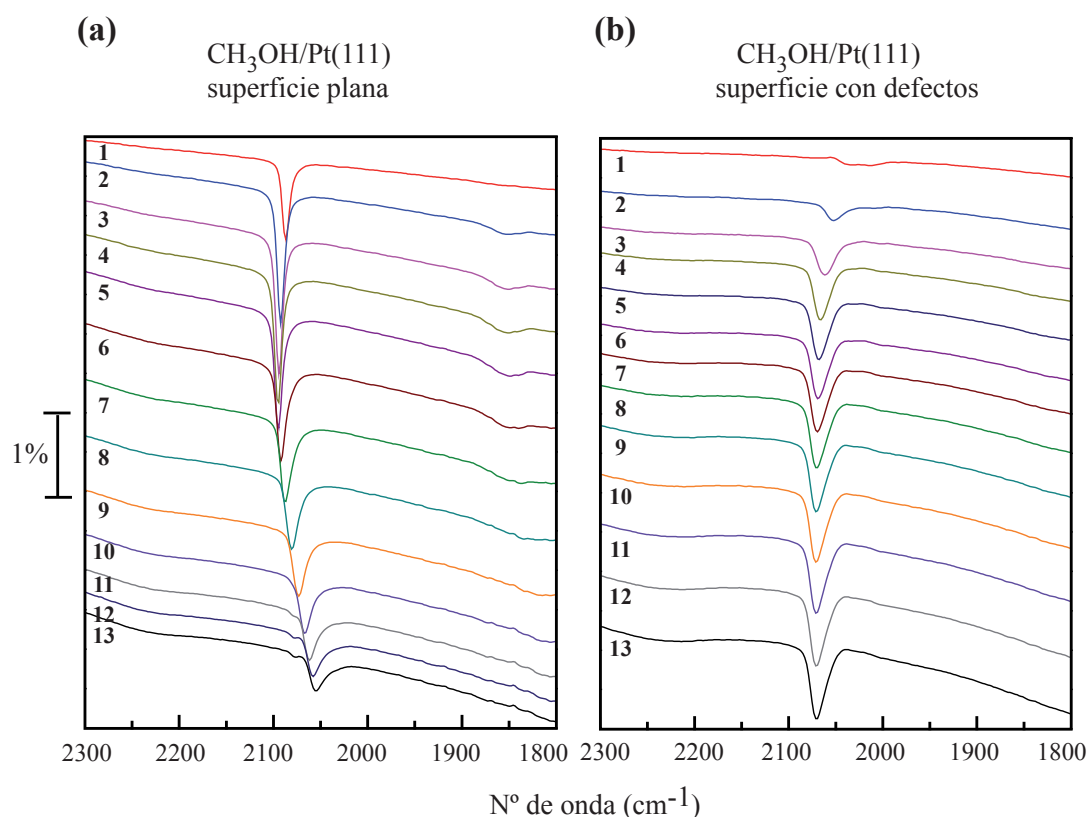
En esta sección, sin pretender hacer un estudio completo de la descomposición de metanol en Pt(111) como lo hemos hecho en el rutenio, queremos, en condiciones experimentales análogas, hacer una comparación cualitativa entre ambos metales de transición. En particular, queremos comprobar si el papel que juegan los defectos en el Pt(111) es similar al del Ru(0001). La elección del platino se debe a que, por una parte pertenece al mismo grupo de metales de transición (grupo del platino) donde se incluye el rutenio, por lo que comparten muchas propiedades fisicoquímicas. Además el platino es también uno de los componentes fundamentales de las DMFC's junto con el rutenio. Sin embargo, y como ve-

remos a continuación, pueden mostrar comportamientos muy diferentes bajo condiciones experimentales similares.

De los estudios realizados por Gibson *et al.*<sup>24</sup> donde se estudia la descomposición de metanol sobre Pt(111) en superficies planas y bombardeadas se concluye que la descomposición de metanol en el Pt(111) está controlada por los defectos y escalones a baja temperatura (200 K) y que las superficies con defectos muestran un aumento de la producción de CO. Por otra parte estudios teóricos<sup>94</sup> indican que los intermedios de descomposición (metoxi, formaldehído y formil) tienen unas barreras energéticas de descomposición muy bajas, por lo que su tiempo de vida en la superficie es muy pequeño. Es decir que serían difícilmente identificables experimentalmente. Efectivamente, estudios experimentales corroboran que en una superficie plana de Pt(111) el metanol se deshidrogena completamente dejando la superficie cubierta de CO e hidrógeno.<sup>95</sup> En el caso de superficies de Pt(111) con defectos, estudios recientes<sup>25</sup> parecen concluir que en el camino de deshidrogenación del metanol, y más concretamente en el formil (intermedio de reacción) y en el CO (producto final) se produce además la ruptura del enlace C-O. El carbono atómico que queda en la superficie se recombina con el hidrógeno para desorberse finalmente en forma de metano.

En el caso de la adsorción de CO sobre Pt(111), se concluye que:<sup>96</sup> el CO se adsorbe de forma molecular sobre la superficie del Pt(111). Hay dos sitios de adsorción: *on top* y *bridge*. En primera estancia la adsorción tendrá lugar *on top* y luego en *bridge*. Cuando el CO se encuentra en posición *on top* la capa adsorbida forma una simetría  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  (según Ertl<sup>97</sup>  $\theta = 1/3$  MC). Si además hay CO *bridge* entonces la simetría pasa a ser una  $c(4 \times 2)$ , (según Ertl<sup>97</sup>  $\theta = 1/2$  MC). En el estado de saturación  $\theta = 0.68$  MC.<sup>97</sup>

Hemos realizado los experimentos con las mismas condiciones experimentales que las utilizadas con el rutenio. En la Figura 4.18 se representan los espectros de infrarrojo para las superficies de Pt(111) plana (a) y bombardeada (b). En el caso de la superficie plana de Pt, el comportamiento es muy parecido al que observamos en la superficie de rutenio. Aparecen dos bandas, la primera alrededor de  $2080 \text{ cm}^{-1}$  (correspondiente al CO *on top*<sup>98,99</sup>) y la segunda en torno a  $1856 \text{ cm}^{-1}$  (que corresponde al CO en posición *bridge*<sup>98,99</sup>). La banda de CO *bridge* aparece a exposiciones algo más altas y desaparece también antes. Además no se desplaza. La banda asociada al CO *on top*, aumenta en los primeros estadios de la exposición tanto en área de la integral como en número de onda (hasta  $2095 \text{ cm}^{-1}$ ). Para las exposiciones finales el área integrada de la banda decrece, y el número de onda también ( $2056 \text{ cm}^{-1}$ ). Esto sugiere fuertemente, que al igual que ocurre en el Ru, el enlace C-O del metanol se rompe, tal y como han propuesto otros autores.<sup>25</sup>



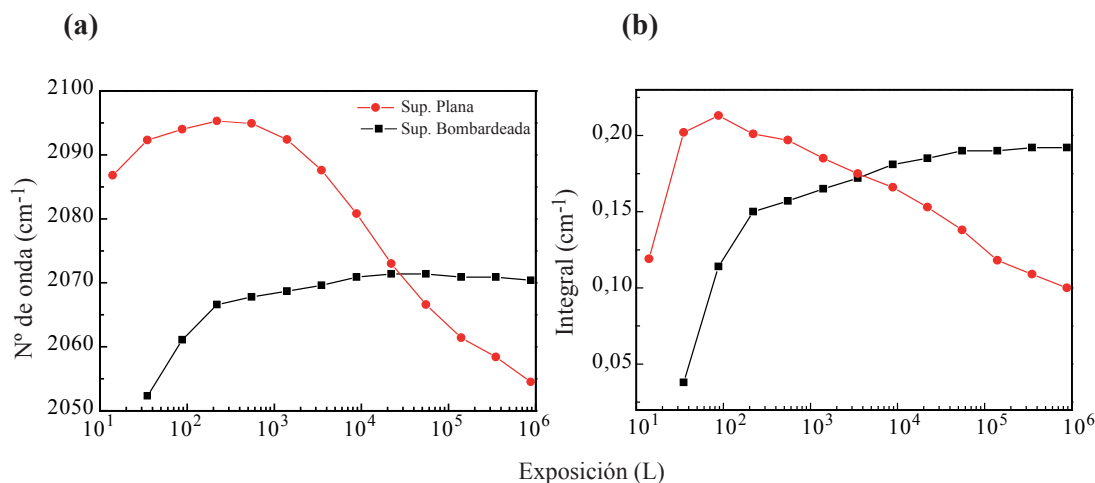
**Figura 4.18.** Evolución de los espectros de infrarrojo de la superficie de Pt(111) plana (a) y con defectos (b) durante la adsorción de metanol al aumentar la exposición. Las presiones y exposiciones correspondientes a cada espectro se muestran en la tabla 4.1. Nótese la diferencia que hay en la evolución de los espectros en la superficie bombardeada de Pt(111) en comparación con la bombardeada de Ru(0001) (Figura 4.17 (b)).

Esto da lugar al desplazamiento de la molécula de CO y a la reducción de su concentración en la superficie.

En cambio, la evolución de la banda de CO sobre el Pt bombardeado es muy diferente. Tanto su número de onda como su área integrada aumentan en los primeros estadios de la exposición, para luego permanecer constantes durante el resto del experimento, a pesar de que la exposición sigue aumentando. En este caso el número de onda alcanza un valor máximo menor que para la superficie plana (alrededor de  $2070\text{ cm}^{-1}$ ). En este caso la banda asociada al CO en posición *bridge* es prácticamente imperceptible.

Para comparar mejor la evolución de la banda de CO *on top* en ambas superficies

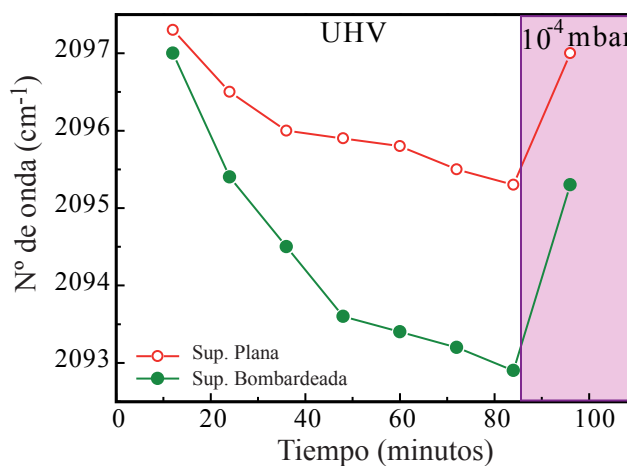




**Figura 4.19.** Evolución de las posiciones (a) y áreas integradas (b) de la banda del CO *on top* durante la exposición a metanol de la superficie plana (círculos rojos) y bombardeada (cuadrados negros) de Pt(111).

se representan en la Figura 4.19 dos gráficas, una del número de onda en función de la exposición (a), y otra del área integrada en función de la exposición (b). Se puede corroborar que, efectivamente, existen diferencias entre la superficie plana y la superficie con defectos. Comparando los resultados con los obtenidos en la superficie de Ru(0001) (Figura 4.2), se observa que mientras que en las superficies de rutenio la evolución de la cinética de reacción era similar para las superficies con defectos y las planas, en el caso de Pt(111) no es así. De hecho, la evolución de la banda de CO de las superficies con defectos de platino en la adsorción de metanol es parecida a la evolución en la superficie de rutenio cuando exponemos a CO (Figura 4.2).

En el caso de la superficie bombardeada de Pt(111), el hecho de que en una superficie bombardeada de Pt tanto el área integrada como el número de onda lleguen a un estado de saturación podría deberse a que la energía de adsorción del CO sobre estas superficies es mayor que en el caso de las superficies planas. No obstante, si realizamos un experimento de desorción de CO comprobamos que el CO se desorbe (Figura 4.20). No contemplamos, por tanto, como primera hipótesis, el que el CO sobre la superficie con defectos esté tan fuertemente ligado que no de lugar al intercambio con la fase gaseosa. Contemplamos, como hipótesis, que los restos de la ruptura del enlace C-O se recombinan dando lugar a otras especies moleculares. Así lo han propuesto, precisamente sobre superficies de Pt(111)



**Figura 4.20.** Evolución de la banda de CO *on top* en número de onda durante su desorción parcial de la superficie de Pt(111) a temperatura ambiente para una superficie plana (círculos rojos) y con defectos (círculos verdes). Inmediatamente después de exponer la superficie a una presión de CO de  $10^{-4}$  mbar durante 12 minutos (primer punto), se cierra la válvula y se evacúa la campana mientras se siguen tomando espectros. Finalmente (último punto) se vuelve a exponer la superficie a una presión de  $10^{-4}$  mbar.

con defectos, otros autores.<sup>25, 100</sup> Por ello, y teniendo en cuenta sus resultados, proponemos que en la superficie de Pt(111) con defectos también se produce la ruptura del enlace C-O durante la deshidrogenación del metanol. Probablemente, los restos de la disociación se recombinan con el hidrógeno desorbiéndose en forma de metano.<sup>25, 100</sup> De esta forma la superficie no queda pasivada por restos atómicos.

## 4.10 Conclusiones

En este capítulo hemos realizado experimentos de adsorción de metanol sobre superficies de Ru(0001) a temperatura ambiente y en un amplio rango de presiones ( $10^{-8}$  -  $10^{-3}$  mbar) y exposiciones ( $10$  L -  $10^7$  L), tanto para superficies planas como superficies con una alta densidad de defectos. Hemos mostrado que la descomposición de metanol tiene dos rutas: la deshidrogenación, cuyo producto final es el CO y la ruptura del enlace C-O

cuyo resultado son carbono y oxígeno atómico. A bajas exposiciones, la deshidrogenación, con una energía baja de activación, domina sobre la ruptura del enlace C-O, por lo que el resultado es una capa ordenada de CO adsorbido en la superficie. A medida que la exposición aumenta, el carbono y el oxígeno provenientes de la ruptura del enlace C-O, se estabilizan en la superficie dificultando la posterior adsorción del metanol. Para grandes exposiciones de metanol el carbono y el oxígeno atómico desplazan indirectamente al CO de la superficie hasta llegar a un estado de saturación. Este estado de saturación consiste en una capa robusta (es decir, estable y en equilibrio) con una simetría ( $2 \times 2$ ) formada por CO coadsorbido con oxígeno y carbono. Por tanto, a pesar de tener una energía de activación mayor, la ruptura del enlace C-O determina la evolución final de la superficie en la descomposición del metanol sobre Ru(0001).

Hemos mostrado que la ruptura del enlace C-O tiene lugar en alguno de los intermedios de reacción ( $\text{CH}_x\text{O}$ ,  $x=1,2,3$ ), pero no en la propia molécula de CO. De hecho hemos comprobado que el CO no se disocia a temperatura ambiente en la superficie de Ru(0001), tenga o no defectos dicha superficie.

En contraste con otros trabajos previos (efectuados en distintas condiciones experimentales), no hemos detectado ningún producto intermedio de la deshidrogenación del metanol. Con lo que podemos concluir que el tiempo de vida de estos intermedios (metoxi, formaldehído o formil) en la superficie es muy pequeño. Las especies atómicas resultantes de la ruptura del enlace C-O, tampoco estabilizan estos intermedios.

Hemos caracterizado una superficie de Ru(0001) bombardeada con iones de argón a altas dosis utilizando la técnica de difracción LEED. Como consecuencia del bombardeo la superficie queda llena de defectos, escalones y terrazas en su mayoría. Hemos obtenido que el valor medio de la separación entre escalones es de 5 distancias atómicas.

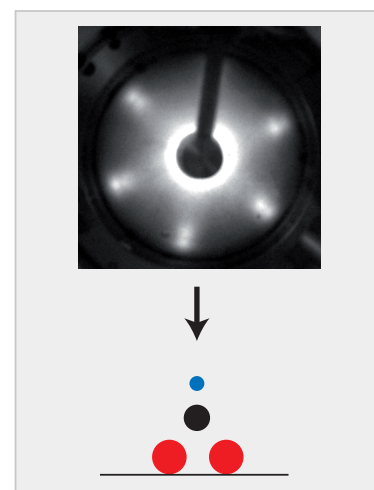
En cuanto al papel de los defectos (en su mayor parte escalones) en la descomposición del metanol sobre rutenio, podemos concluir que ni estabilizan los intermedios, ni crean nuevos caminos de reacción ni dan lugar a la formación de subproductos. En cambio, obtenemos serios indicios de que aceleran la cinética de reacción tanto de la deshidrogenación como de la ruptura del enlace C-O.

Por último hemos comprobado que los defectos no alteran de la misma forma la reactividad química de otros metales de transición. Los diferentes comportamientos de descomposición entre el Pt(111) y el Ru(0001) así lo evidencian.

## Capítulo 5

# Coadsorción de oxígeno y metanol sobre Ru(0001)

*La gran influencia de los defectos en la reactividad química, es lo más destacado de este capítulo. Estudiaremos la coadsorción a temperatura ambiente de oxígeno y metanol sobre superficies de Ru(0001) tanto planas como con defectos. Demostraremos que los defectos estabilizan intermedios y activan un nuevo camino de reacción durante la descomposición de metanol: la formación de formiato.*



## 5.1 Introducci3n

En este cap3tulo estudiamos la coadsorci3n de metanol y ox3geno en superficies de Ru(0001). Como en el cap3tulo anterior (Cap3tulo 4), trataremos de acercarnos a condiciones lo m3s cercanas posibles a las existentes durante los procesos catal3ticos, por lo que los experimentos est3n realizados a temperatura ambiente, a presiones y exposiciones relativamente altas y en superficies tanto planas como con defectos.

La coadsorci3n de diferentes especies sobre una superficie, adem3s de ser el proceso m3s natural para la mayor3a de procesos catal3ticos, es una manera muy efectiva de modificar la reactividad qu3mica de una superficie. El caso particular del ox3geno es muy interesante, ya que juega dos papeles principales: por una parte, y por pura geometr3a, bloquea ciertos lugares de adsorci3n de la superficie, y por otra cambia la estructura electr3nica de la superficie. Este 3ltimo papel, puede relacionarse hablando en t3rminos qu3micos, con el aumento de la acidez de la superficie cuando 3sta tiene ox3geno adsorbido. Como el metanol es un donador de electrones, la capacidad de la superficie de adsorber metanol deber3a aumentar.

El ox3geno se adsorbe disociativamente en las superficies de Ru(0001), formando una simetr3a (2×2)-O para un recubrimiento de 0.25 MC y una (2×1)-O para un recubrimiento de 0.5 MC (recubrimiento de saturaci3n en el caso de la superficie plana a temperatura ambiente y en condiciones de UHV).<sup>54, 56</sup> Es posible formar tambi3n una estructura (1×1)-O con un recubrimiento mayor, pero se necesitan exposiciones de ox3geno de millones de langmuirs o bien exponer la superficie a NO<sub>2</sub> en UHV.<sup>101</sup>

## 5.2 Coadsorci3n de ox3geno y metanol sobre superficies planas de Ru(0001)

En este primer conjunto de experimentos, expondremos la superficie plana de Ru(0001) a una mezcla de ox3geno y metanol en una proporci3n de 4:1 O<sub>2</sub>:CH<sub>3</sub>OH. Como en experimentos anteriores, la duraci3n de los mismos ser3 del orden de unas pocas horas, lo que es tiempo suficiente para obtener una buena resoluci3n temporal tanto de los estados iniciales de adsorci3n (donde en la capa adsorbida sobre la superficie de rutenio a3n se producen cambios) como de los estados finales a altas exposiciones. Al igual que en el cap3tulo anterior, para cubrir el rango de exposiciones (desde unos pocos langmuirs hasta 10<sup>5</sup> langmuirs), se incrementa sucesivamente la presi3n entre espectro y espectro. La tabla

5.1 muestra las presiones y exposiciones utilizadas en los experimentos de este capítulo. El tiempo de adquisición es de 12 minutos por espectro. Las exposiciones de la tabla corresponden a la exposición pasados 12 minutos a la presión correspondiente. Dado que la capa adsorbida en la superficie evoluciona con el tiempo, y la adquisición de un espectro es de 12 minutos, los espectros que se presentan reflejan la correspondiente media temporal.

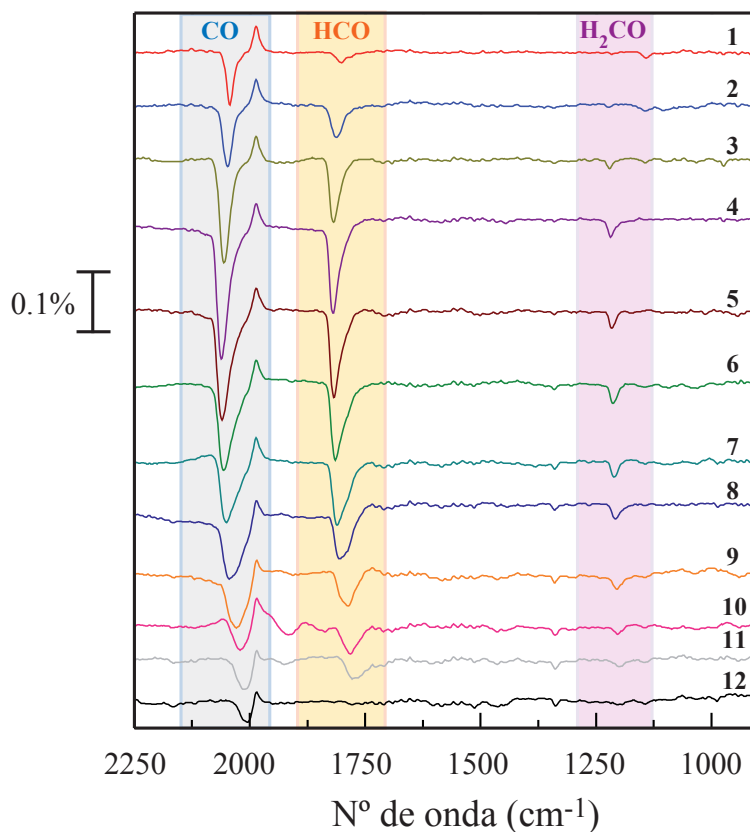
Espectro	P (mbar)	Exposición (L)
1	$1.0 \times 10^{-8}$	5.4
2	$2.5 \times 10^{-8}$	19
3	$6.3 \times 10^{-8}$	53
4	$1.6 \times 10^{-7}$	$1.4 \times 10^2$
5	$4.0 \times 10^{-7}$	$3.6 \times 10^2$
6	$1.0 \times 10^{-6}$	$9.0 \times 10^2$
7	$2.5 \times 10^{-6}$	$2.2 \times 10^3$
8	$6.3 \times 10^{-6}$	$5.6 \times 10^3$
9	$1.6 \times 10^{-5}$	$1.4 \times 10^4$
10	$4.0 \times 10^{-5}$	$3.6 \times 10^4$
11	$1.0 \times 10^{-4}$	$9.0 \times 10^4$
12	$2.5 \times 10^{-4}$	$2.2 \times 10^5$

**Tabla 5.1.** Presiones y exposiciones de metanol o formaldehído utilizadas en los experimentos de este capítulo.

Para asegurarnos de que la superficie está recubierta con oxígeno, el primer gas que introducimos en la cámara de IR es oxígeno seguido de metanol. De esta forma la adsorción de metanol se produce sobre una superficie de rutenio recubierta de oxígeno<sup>41</sup> (0.25 MC), lo que implica una superficie con una simetría (2×2)-O.

En la Figura 5.1 se muestra la evolución de los espectros de infrarrojo a medida que aumentan las presiones tal y como se describe en la tabla 5.1, para la coadsorción de oxígeno y metanol en una superficie plana de Ru(0001). Los espectros muestran la existencia de tres bandas principales, en torno a  $2050 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1800 \text{ cm}^{-1}$  y  $1210 \text{ cm}^{-1}$ . A medida que aumenta la exposición, la primera de las bandas evoluciona desde  $2042 \text{ cm}^{-1}$  hasta un número de onda máximo de  $2060 \text{ cm}^{-1}$  para luego volver hacia menores números de onda al mismo tiempo que su intensidad decrece. Teniendo en cuenta investigaciones previas, y en concreto trabajos de coadsorción con oxígeno y CO,<sup>102</sup> podemos asignar esta banda al

modo de vibración de elongación de las moléculas de CO adsorbidas *on top* en la superficie del rutenio.



**Figura 5.1.** Evolución de los espectros de infrarrojo en la superficie plana de Ru(0001) durante la coadsorción de metanol y oxígeno al aumentar la exposición tal y como se indica en la tabla 5.1. Tanto la presión como la exposición aumentan de arriba a abajo. Se observan 3 bandas correspondientes a las siguientes especies moleculares: CO, HCO y H<sub>2</sub>CO.

El área integrada de la intensidad de la banda de CO es 5 veces menor que en el caso de adsorción de metanol visto en el Capítulo 4. Puede parecer sorprendente, que a pesar de que esta intensidad es bastante menor, el corrimiento hacia el azul del pico de CO llega al mismo máximo para ambos experimentos, el de adsorción y el de coadsorción. Pero, este corrimiento extra puede atribuirse a la influencia de otros adsorbatos, como son el oxígeno y el hidrógeno, originados posteriormente a la deshidrogenación del metanol. Este efecto químico, ya fue estudiado por Jakob<sup>102</sup> para poder explicar el corrimiento hacia el

azul que observaba en sus experimentos de coadsorci3n de CO con ox3geno e hidr3geno.

Mientras que la asignaci3n de la banda a  $2050\text{ cm}^{-1}$  al CO *on top* es clara y hay consenso entre los diferentes grupos de investigaci3n, la asignaci3n de las bandas restantes no es tan directa. Teniendo en cuenta estudios previos<sup>40,41</sup> de coadsorci3n de ox3geno y metanol a bajas temperaturas, podemos adscribir la banda a  $1210\text{ cm}^{-1}$  al  $\eta^2\text{-H}_2\text{CO}$  (formaldeh3do adsorbido sobre la superficie de rutenio a trav3s del ox3geno y del carbono).

La asignaci3n menos evidente es la de la banda en torno a los  $1800\text{ cm}^{-1}$ . Su evoluci3n a lo largo del experimento es la siguiente: primero aumenta su n3mero de onda hasta un m3ximo de  $1818\text{ cm}^{-1}$  para despu3s volver a disminuir hasta los  $1766\text{ cm}^{-1}$ . Estudios de adsorci3n de hidr3geno sobre capas adsorbidas de CO en Ru(0001) de Mitchell *et al.*,<sup>103</sup> identifican una banda en torno a los  $1750\text{ cm}^{-1}$  que adscriben al formil. Por otra parte, se sabe que en la fase gas, la banda del formil<sup>104</sup> se encuentra a  $1868\text{ cm}^{-1}$ . Como en nuestro caso la banda se encuentra entre estos dos 3ltimos valores, la asignamos tentativamente al formil. El ligero corrimiento hacia el azul de la banda puede explicarse por la coadsorci3n con ox3geno. Se analizar3n otras alternativas en siguientes secciones.

### 5.2.1 Coadsorci3n de ox3geno y formaldeh3do sobre superficies planas de Ru(0001)

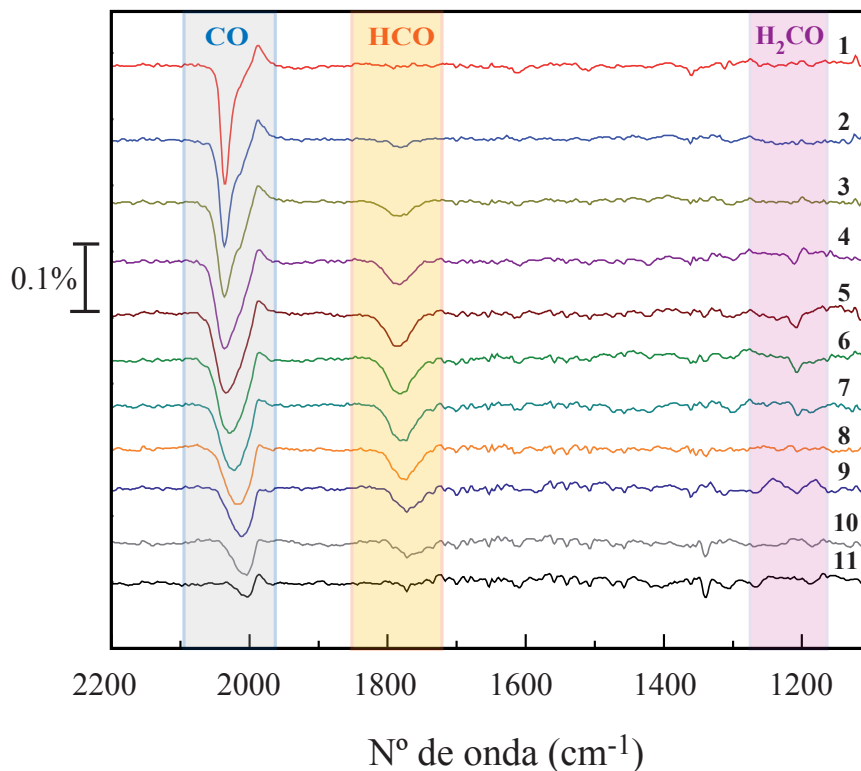
Para comprender mejor el camino de deshidrogenaci3n del metanol, hemos llevado a cabo otro conjunto de experimentos en el que el formaldeh3do, en vez del metanol, es coadsorbido con ox3geno en la superficie del Ru(0001). En la Figura 5.2 se muestra la evoluci3n de los espectros de infrarrojo a medida que aumenta la exposici3n tal y como indica la tabla 5.1. Como comprobamos, se obtienen unos espectros con una estructura de bandas similar a los de la coadsorci3n de metanol y ox3geno. La asignaci3n de bandas es por tanto la misma.

## 5.3 Coadsorci3n de ox3geno y metanol sobre superficies de Ru(0001) con defectos

Repitiendo el mismo experimento de coadsorci3n de metanol y ox3geno a temperatura ambiente en superficies con defectos, los resultados son marcadamente diferentes. Algunas de las bandas que aparecen en la coadsorci3n en superficies planas (ver Figura 5.1) no est3n presentes ahora, mientras que aparecen otras nuevas.

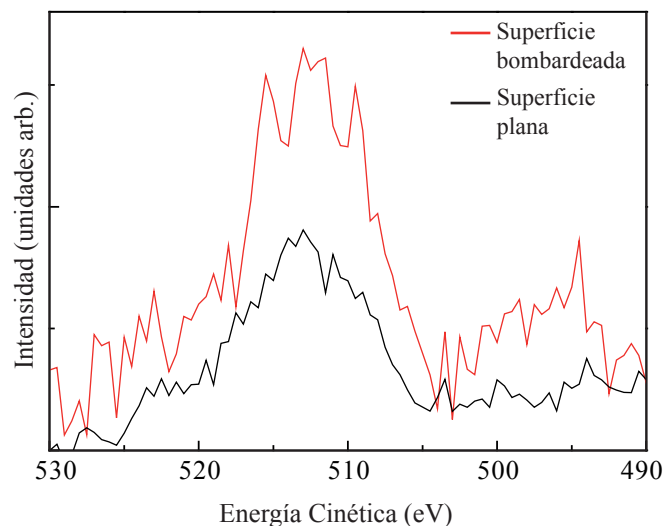
En este conjunto de experimentos, la superficie de rutenio se bombardea con iones





**Figura 5.2.** Evolución de los espectros de infrarrojo en una superficie plana de Ru(0001) durante la coadsorción de formaldehído y oxígeno al aumentar a exposición tal y como se indica en la tabla 5.1. Tanto la presión como la exposición aumentan de arriba a abajo. Podemos distinguir tres bandas asociadas a las siguientes especies moleculares: CO, HCO y H<sub>2</sub>CO.

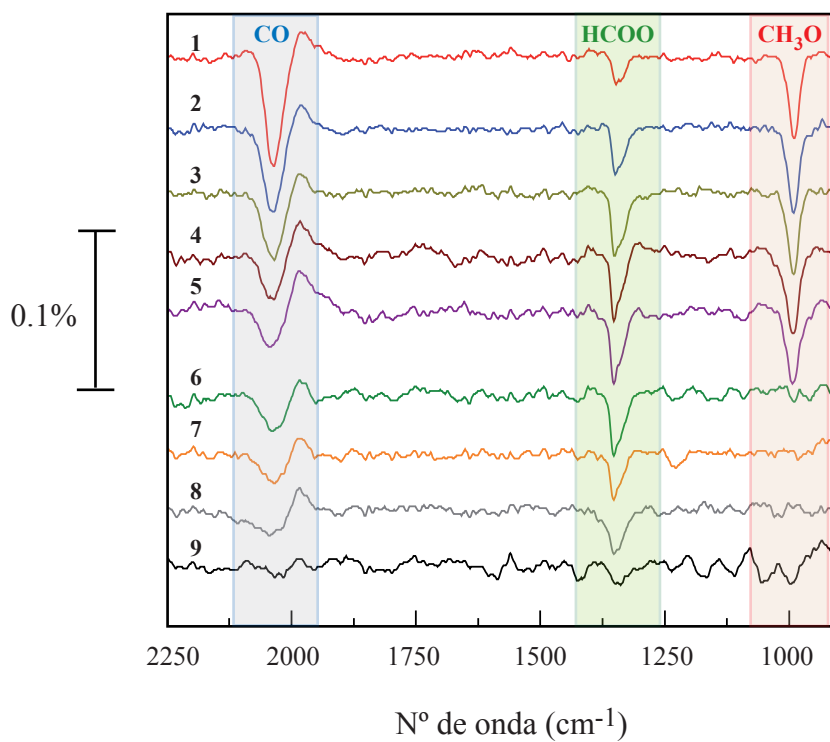
de argón tal y como ya se detalló en el Capítulo 4. De esta manera conseguimos una superficie con defectos, principalmente escalones y terrazas separadas aproximadamente 5 distancias interatómicas (ver Figura ?? (b) del Capítulo 4). Una propiedad fundamental de las superficies de Ru(0001) con defectos es que adsorben más oxígeno que sus homólogas planas.<sup>22</sup> El recubrimiento máximo de oxígeno de estas superficies con defectos es mayor que el de las planas. Por ejemplo, para una exposición de 135 L de oxígeno, en la superficie plana obtenemos un recubrimiento máximo de 0.5 MC (lo que corresponde a una simetría de la capa adsorbida (2×1)). Para esta misma exposición, en la superficie con defectos obtenemos un recubrimiento de 0.85 MC. En la Figura 5.3 se muestran los espectros Auger del pico del oxígeno, normalizados al pico principal del rutenio para la superficie



**Figura 5.3.** Espectros Auger el pico de 3xgeno, normalizados al pico principal de rutenio, correspondientes a la superficie de Ru(0001) plana (negro) y bombardeada (rojo) expuestas a 135 L de 3xgeno. Como se observa, la superficie con defectos (l3nea roja) adsorbe m3s 3xgeno que la plana (l3nea negra) para la misma exposici3n.

plana y bombardeada de Ru(0001) expuestas a 135 L de 3xgeno. El 3rea correspondiente del los picos de 3xgeno para la superficie bombardeada es mayor que para la plana. Kim *et al.*<sup>22</sup> afirman que si el recubrimiento m3ximo en condiciones de UHV en una superficie plana de rutenio es de 0.5 MC, este exceso de 3xgeno en una superficie escalonada debe localizarse precisamente en los escalones. Este 3xgeno se conoce como 3xgeno activo. El 3xgeno activo se produce en regiones con un alto recubrimiento de 3xgeno, en el caso de la superficie plana se necesitar3a una (1×1)-O (para lo que se necesitan muy altas exposiciones a 3xgeno), en el caso de la superficie bombardeada los escalones. El 3xgeno activo est3 unido de forma m3s d3bil al metal,<sup>101</sup> por lo que reacciona con mayor facilidad con otras mol3culas.

En la Figura 5.4 se muestra la evoluci3n de los espectros de infrarrojo para una superficie con defectos de Ru(0001) utilizando las exposiciones y presiones de la tabla 5.1. Nuevamente aparece una banda en 2043 cm<sup>-1</sup> asociada al CO situado en posici3n *on top*, pero en este caso el 3rea integrada de la intensidad es menor. Aun as3, este 3rea evoluciona como tambi3n lo hac3a en la superficie plana. Por el contrario, no hay ninguna evoluci3n del n3mero de onda asociado a esta banda. El resto de bandas son completamente dife-

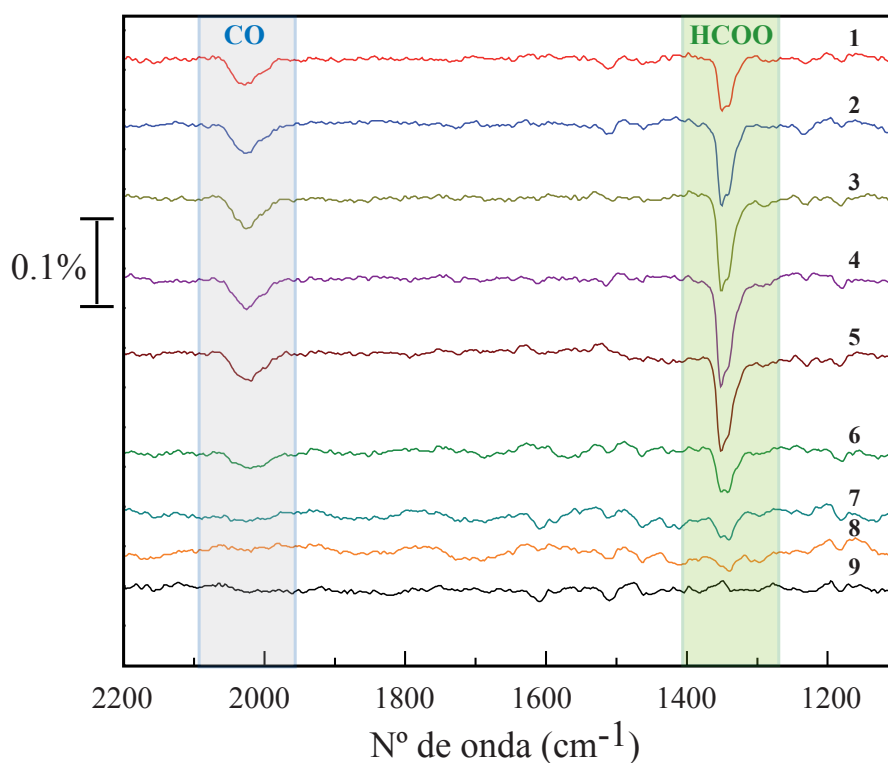


**Figura 5.4.** Evolución de los espectros de infrarrojo durante la coadsorción de oxígeno y metanol en una superficie con defectos de Ru(0001) a medida que aumenta la exposición tal y como se indica en la tabla 5.1. Tanto la presión como la exposición aumentan de arriba a abajo. Se distinguen 3 bandas asociadas al CO, HCOO y CH<sub>3</sub>O. En comparación con la superficie plana de rutenio (Figura 5.1), aparece dos nuevas especies (HCOO y CH<sub>3</sub>O) mientras que no aparecen las bandas asociadas al HCO y H<sub>2</sub>CO.

rentes a las que observamos en la superficie plana. Por una parte, no aparecen las bandas asociadas al formaldehído ni al formil, que sí aparecían en la superficie plana. Por otra parte, aparecen nuevas bandas en 1000 y 1355 cm<sup>-1</sup>. Asignamos la banda en 1000 cm<sup>-1</sup> al metoxi,<sup>41</sup> mientras que la banda a 1355 cm<sup>-1</sup> la adscribimos al formiato.<sup>41</sup> La presencia de una banda mucho más pequeña en la posición del formiato en la superficie plana no la consideramos significativa y podría estar asociada a defectos residuales en la superficie.

### 5.3.1 Coadsorci3n de ox3geno y formaldeh3do sobre superficies de Ru(0001) con defectos

Paralelamente a este experimento, tambi3n hemos realizado la coadsorci3n de ox3geno y formaldeh3do en la superficie con defectos (como ya hici3ramos en la superficie plana) con la idea de entender mejor el camino de descomposici3n del metanol y sus pasos intermedios. Los resultados de este conjunto de experimentos pueden verse en la Figura 5.5.



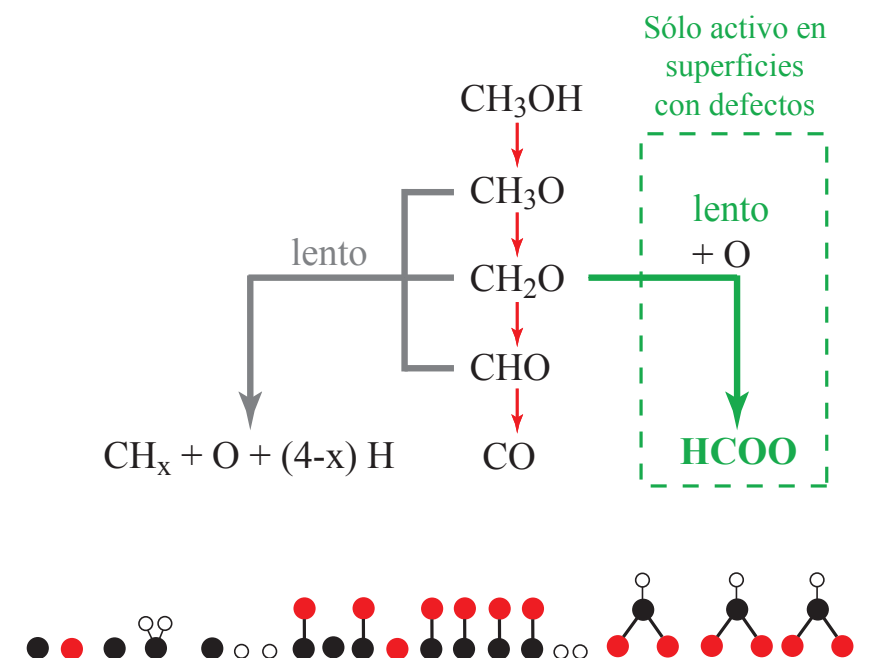
**Figura 5.5.** Evoluci3n de los espectros de infrarrojo durante la coadsorci3n de ox3geno y formaldeh3do en una superficie con defectos de Ru(0001) a medida que aumenta la exposici3n tal y como se indica en la tabla 5.1. Tanto la presi3n como la exposici3n aumentan de arriba a abajo.

Resaltamos de esta Figura 5.5, que ahora la banda de formiato domina los espectros de infrarrojo mientras que la banda del CO *on top* decrece bastante con respecto a la superficie plana.

## 5.4 Discusión de resultados

### 5.4.1 Formación de formiato

No queda ninguna duda, si comparamos los espectros de la Figura 5.1 con los de la Figura 5.4, de que las superficies con defectos dan lugar a un nuevos caminos de reacción durante la coadsorción de metanol o formaldehído con oxígeno en Ru(0001). En concreto, la formación de formiato parece estar unívocamente asociada a la existencia de escalones en la superficie. El formiato se produce tanto en la coadsorción con metanol como en la coadsorción con formaldehído. Esto, sugiere de una forma bastante clara, que el formaldehído está siempre



**Figura 5.6.** Esquema de los caminos de reacción propuestos durante la coadsorción de oxígeno y metanol en Ru(0001) a temperatura ambiente. El camino rojo representa el proceso de deshidrogenación cuyo producto final es el CO, es el camino más rápido. El camino gris, más lento, representa la ruptura del enlace C-O, cuyos productos finales son C, O, H y  $\text{CH}_x$ . Por último el camino verde, sólo se activa en el caso de superficies con defectos y su producto final es el HCOO que provienen de la oxidación del  $\text{CH}_2\text{O}$ .

involucrado en la formación de formiato, algo ya propuesto en trabajos anteriores.<sup>41</sup> Por

el contrario el metoxi no parece ser uno de los precursores. Trabajos muy recientes<sup>22,105</sup> estudian como en las superficies de Ru(0001) el oxígeno se adsorbe preferentemente en los escalones. Este exceso de oxígeno que recubre localmente los escalones puede entre otras cosas, oxidar el CO a CO<sub>2</sub>, como se ha observado mediante experimentos de desorción.<sup>22</sup> Nosotros proponemos que el formaldehído reacciona con el oxígeno de los escalones dando lugar a un formiato estable que podemos detectar con el infrarrojo. Por ello descartamos la posibilidad de que el formiato provenga del metoxi.

También hemos visto que en la coadsorción de metanol y oxígeno en superficies con defectos se estabiliza la banda en torno a 1000 cm<sup>-1</sup>, asociada al metoxi. Destacamos, que esta banda no se detecta en un experimento de condiciones similares pero de coadsorción de formaldehído y oxígeno, en buen acuerdo con nuestra propuesta. Por tanto parece que la asignación de este pico al metoxi es evidente ya que además el metoxi se sitúa un paso antes en la deshidrogenación del metanol que el formaldehído. En la Figura 5.6 mostramos un esquema de las rutas de descomposición del metanol coadsorbido con oxígeno tanto en superficies de Ru(0001) planas como con defectos, a temperatura ambiente y para un rango de exposiciones que abarca desde unos pocos langmuirs hasta 10<sup>5</sup> L.

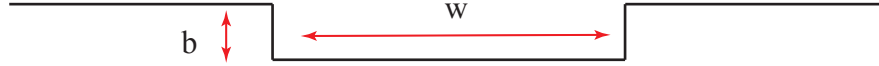
#### 5.4.2 Desviación de trayectorias, efecto de *steering*

Volvemos a la discusión anterior en la que proponemos que en los escalones de las superficie de Ru(0001) con defectos se activa un nuevo camino de reacción. Mientras que se puede prever un mecanismo de difusión por el cual las moléculas de metanol (o de formaldehído) se adsorben en su mayor parte en terrazas planas para luego migrar a los escalones donde tiene lugar la reacción que hemos propuesto, nosotros apoyamos la existencia de un mecanismo alternativo basado en el efecto de *steering*.

El término de *steering* se refiere a los efectos que producen la desviación de las trayectorias de partículas que llegan a una superficie, desviaciones debidas a interacciones eléctricas entre la partícula que llega y la superficie. Uno de los casos en que el efecto de *steering* ha sido muy estudiado es en el crecimiento epitaxial de láminas metálicas. El *steering* es de gran importancia en este tipo de crecimientos, ya que influye en su morfología. Tanto estudios teóricos, como experimentales, corroboran que este efecto es determinante en los bordes de los escalones o de las islas.<sup>106-108</sup>

En nuestro caso, se trata de estudiar la desviación de una línea recta que sufren las trayectorias de las moléculas al acercarse a una superficie con una densidad de carga

inhomogénea. Debido a la electronegatividad del oxígeno, se produce una transferencia de electrones entre el sustrato metálico y los adátomos de oxígeno, por ello se forman dipolos en la superficie.<sup>109</sup> Los escalones de la superficie tienen un exceso de oxígeno por lo que es de esperar que tengan un momento dipolar mayor (por átomo metálico) que las terrazas. En primer lugar y de forma más general, estudiaremos el caso de una molécula (metanol) con un dipolo permanente  $p$  ( $p=1.69$  D)<sup>110</sup> que llega a la superficie con dos escalones. En la Figura 5.7 se representa la superficie problema, un escalón doble de altura  $b$  (siendo  $b$  la distancia interatómica, es decir  $b=0.271$  nm en el caso de Ru(0001)) y de anchura  $w$ , acompañado de dos grandes terrazas a ambos lados.



**Figura 5.7.** Esquema de la superficie problema, un escalón de doble altura  $b$  y de anchura  $w$  acompañado de dos grandes terrazas. La altura del escalón  $b$  es igual a la distancia interatómica del rutenio (0.271 nm). Esta será la superficie modelo inicial para el estudio del fenómeno de *steering*.

La interacción entre la molécula que llega y la superficie se explica por la suma de potenciales de pares entre la molécula y las *unidades de superficie*. Dependiendo de cómo definamos estas *unidades de superficie* obtendremos diferentes tipos de interacción. Si las tomamos como átomos, el resultado es una interacción del tipo dipolo-Van der Waals. Si suponemos que son dipolos permanentes, tendremos una interacción dipolo-dipolo, y si suponemos que es una carga fija entonces la interacción será del tipo dipolo-ión. A continuación se describen los diferentes potenciales de pares a los que dan lugar estas interacciones:<sup>111</sup>

- **Potencial: dipolo (molécula)-átomo superficial.**

La energía potencial  $U(r)$  teniendo en cuenta una interacción dipolo-Van der Waals es:

$$U_{DW}(r) = -\frac{A_{DW}}{r^6} \quad (5.1)$$

donde

$$A_{DW} = \frac{p^2 \alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2} \quad (5.2)$$

siendo  $\alpha$  la polarizabilidad del átomo superficial. Por ejemplo, para una interacción tipo metanol-cristal de argon,  $p=1.7$  D y  $\alpha=1.62 \times 10^{-24}$  cm<sup>3</sup>.<sup>112</sup> Y por tanto, obtenemos que  $A_{DW}=4.7 \times 10^{-79}$  Jm<sup>6</sup>.

- Potencial: **dipolo-dipolo**.

En este caso la energía potencial teniendo en cuenta la interacción dipolo-dipolo es:

$$U_{DD}(r) = -\frac{A_{DD}}{r^3} \quad (5.3)$$

donde

$$A_{DD} = \frac{2p_1p_2}{4\pi\epsilon_0} \quad (5.4)$$

Para una interacción tipo metanol-superficie con dipolos con un valor para esta última de  $p=1$  D, obtenemos  $A_{DD}=3.4 \times 10^{-49}$  Jm<sup>3</sup>.

- Potencial: **dipolo-ión**.

La energía potencial es:

$$U_{DI} = -\frac{A_{DI}}{r^2} \quad (5.5)$$

donde

$$A_{DI} = \frac{qp}{4\pi\epsilon_0} \quad (5.6)$$

siendo  $q$  la carga del ión. Si tenemos oxígeno quimisorbido en la superficie y tomamos  $q = 2e$ , obtenemos  $A_{DI}=1.6 \times 10^{-38}$  Jm<sup>2</sup>.

A continuación, y para obtener la energía potencial de interacción total, tendremos que integrar a todos los elementos de la superficie. Asumiremos que: sólo los átomos de la superficie están involucrados en este proceso y el dipolo que llega puede rotar libremente para así minimizar su energía colocándose paralelamente al campo. Llamando  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$  a las coordenadas de los átomos de la superficie y  $x$ ,  $y$ ,  $z$  a las coordenadas de la partícula que llega, podemos escribir:

$$r = [(x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2]^{1/2} \quad (5.7)$$

y la energía potencial total entre las partícula y la superficie será:

$$U(r) = -An_S \iint \frac{1}{r^n} dx' dy' \quad (5.8)$$

siendo  $n_S$  la densidad de átomos en la superficie y  $n=2,3,6$ , el exponente de  $r$  según sea el tipo de interacción.



Suele ser más conveniente obtener una integral adimensional, para ello simplemente habrá que definir coordenadas adimensionales en términos de dimensiones interatómicas, por ejemplo  $X = x/b$ , siendo  $b$  la distancia interatómica. De esta forma el potencial que obtenemos es:

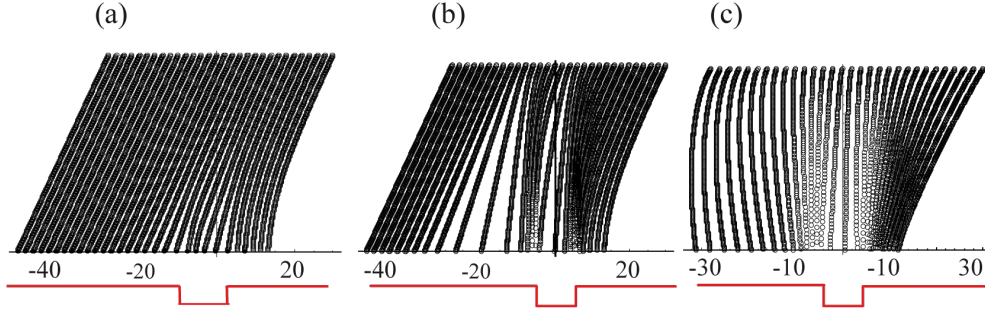
$$U(r) = -\frac{An_S}{b^{n-2}} \int \int \frac{dX' dY'}{[(X - X')^2 + (Y - Y')^2 + (Z - Z')^2]^{1/2}} = -\frac{An_S}{b^{n-2}} I_n \quad (5.9)$$

Derivando, se obtiene la componente de la fuerza  $F_j$  a lo largo de  $X_j$  en la partícula que llega a la superficie:

$$\begin{aligned} F_j &= -\frac{An_S}{b^{n-1}} \frac{\partial}{\partial X_j} \int \int \frac{dX' dY'}{[(X - X')^2 + (Y - Y')^2 + (Z - Z')^2]^{1/2}} \\ &= -\frac{An_S}{b^{n-1}} \int \int \frac{(X - X'_j) dX' dY'}{[(X - X')^2 + (Y - Y')^2 + (Z - Z')^2]^{1/2}} \end{aligned} \quad (5.10)$$

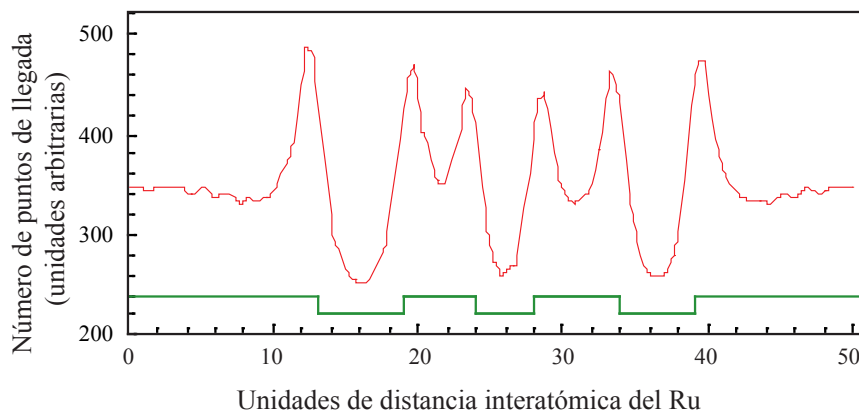
La integral de 5.10 es adimensional y depende única y exclusivamente de la geometría de la superficie. Este tipo de ecuaciones pueden resolverse fácilmente con el programa *Mathematica*. Tomando  $n_S = 1/b^2$  y sus correspondientes  $n$  y  $A$  para cada modelo anteriormente expuesto obtendremos la fuerza y finalmente podemos obtener las trayectorias, de las partículas. Hemos desarrollado un programa en *Mathematica* para mostrar las trayectorias de las partículas que llegan a una superficie, en condiciones iniciales y con características superficiales diferentes. En la Figura 5.8 se muestran diferentes ejemplos ((a) superficie limpia de rutenio, (b) superficie de rutenio con una fila de dipolos en los dos escalones, (c) superficie de rutenio con una fila de iones  $O^{2-}$  en los escalones) para una partícula que incide con un ángulo de  $80^\circ$  de derecha a izquierda con una energía inicial  $kT$ . El esquema de la superficie es el mismo que mostramos en la Figura 5.7.

La Figura 5.8 muestra que los efectos de *steering* predominan mayormente en (b) y (c) mientras que juegan un papel bastante pequeño en la partículas que inciden sobre una superficie limpia de rutenio (a) (entendiendo por limpia, que no tiene oxígeno adsorbido en su superficie). El hecho de que se produzca un pequeño efecto de *steering* en la superficie limpia, se debe a que en los escalones hay una mayor concentración de dipolos. En cambio para dipolos (Figura 5.8 (b)) el efecto de *steering* parece influir de forma importante en la trayectoria. Si cambiamos dipolos por iones (Figura 5.8 (c)) los resultados son prácticamente iguales.



**Figura 5.8.** Simulación de las trayectorias de las partículas que llegan a una superficie de izquierda a derecha con un ángulo de incidencia de  $80^\circ$  y con una energía inicial  $kT$  para: (a) una superficie limpia de rutenio, (b) una superficie de rutenio con una fila de dipolos en los dos escalones, (c) una superficie de rutenio con una fila de iones  $O^{2-}$  en los escalones. La línea rojo representa el perfil de una superficie con dos escalones.

Teniendo en cuenta todo esto, podemos realizar estos cálculos con los parámetros de nuestros experimentos. Realizaremos un modelo de las trayectorias de las partículas que llegan a una superficie (metanol o formaldehído) teniendo en cuenta las interacciones eléctricas tipo dipolo-dipolo (las que mejor se ajustan a nuestros experimentos, ecuación 5.3) entre estas moléculas y los dipolos superficiales en presencia de una capa adsorbida de oxígeno. En el caso del metanol  $p=1.67$  D,<sup>110</sup> para el formaldehído  $p=2.33$  D.<sup>110</sup> Además los dipolos generados por los átomos de oxígeno de la superficie, serán mayores en los alrededores de los escalones y tendrán valores de  $p_2=0.32$  D por átomo de Ru de la superficie de una terraza.<sup>109</sup> Este valor del momento dipolar del oxígeno sobre una terraza de Ru(0001), se obtiene mediante un cálculo teórico realizado por Stampfl *et al.*<sup>109</sup> sobre el estudio de capas superficiales de oxígeno adsorbido sobre Ru(0001), cálculo verificado además experimentalmente.<sup>113</sup> Si el átomo de oxígeno se encuentra en un escalón, teniendo en cuenta los resultados encontrados en la literatura,<sup>114,115</sup> el valor del momento dipolar es de  $p=1.0$  D. Suponemos que los dipolos fijos de la superficie orientan a los dipolos libres de las moléculas que llegan durante su vuelo. En este caso, además hemos promediando los ángulos de incidencia de las partículas que llegan a la superficie y hemos supuesto una superficie modelo con varios escalones y terrazas de diferentes tamaños. Como ejemplo, se puede ver el resultado obtenido en la Figura 5.9 para un sistema simple de dos niveles. Se observa que la concentración de puntos de llegada alrededor de los escalones es



**Figura 5.9.** Modelo propuesto en 1D, de la densidad de moléculas de metanol (en rojo) que llegan a una superficie de rutenio con escalones (en verde) y una gran cantidad de dipolos en superficie. Las interacciones dipolo-dipolo dirigen la trayectoria de las moléculas. Este modelo supone que las moléculas se liberan a una altura de 10 distancias interatómicas sobre la superficie. Los ángulos con los que se liberan estas moléculas barren un  $\theta$  comprendido en el rango  $0 < \theta < \pi$ .

mucho mayor que en las terrazas. Este es un efecto muy claro para este sistema modelo de 1D, pero para una superficie real en 2D el efecto se realzaría aún más: simplemente, por razones geométricas, la probabilidad de que una molécula llegue a los alrededores de los escalones es mayor en dos dimensiones que en una dimensión. Con estas simulaciones podemos concluir que llegarán muchas más moléculas de metanol (o formaldehído) a los escalones y sus alrededores.

### 5.4.3 Otras reacciones

Como ya hemos discutido en este capítulo, los defectos dan lugar a un nuevo camino de reacción en la oxidación del metanol, que es la formación de formiato. Pero no hay que perder de vista que se trata de un sistema de estudio bastante complejo, en el que se produce la coadsorción de dos gases y un número de procesos añadidos y reacciones cuya interpretación queda abierta a discusión. En esta sección tratamos precisamente de discutir estas observaciones.

La adsorción de metanol u otros gases es diferente cuando se adsorben sobre un óxido. En nuestro caso, y teniendo en cuenta nuestras condiciones experimentales, descartamos la

posible formación de  $\text{RuO}_2$  en la superficie. En efecto a temperatura ambiente, presiones en el rango del UHV y un recubrimiento de  $\theta=0.25$  MC, las moléculas de oxígeno se adsorben disociándose en la superficie y formando una capa de simetría  $(2 \times 2)$ , en sitios *hcp*.<sup>116</sup> Si la exposición es mayor, la simetría cambia a una  $(2 \times 1)$ , siendo el recubrimiento en este caso de  $\theta=0.5$  MC. Estas simetrías no corresponden en ningún caso a la formación de  $\text{RuO}_2$ . Nuestras observaciones coinciden con resultados anteriores de otros autores que sugieren que las condiciones experimentales para que en la superficie de  $\text{Ru}(0001)$  se forme  $\text{RuO}_2$  implican presiones de oxígeno sobre los  $10^2$  mbar durante varios minutos a temperaturas de 700 K.<sup>117</sup> En el diagrama de LEED se observarían entonces la superposición del patrón hexagonal del  $\text{Ru}(0001)$  de periodicidad  $(1 \times 1)$  y unos puntos de difracción adicionales que provienen de los tres dominios rectangulares  $(1 \times 1)$  rotados  $120^\circ$  que pertenecen al plano  $(110)$  del  $\text{RuO}_2$  masivo.<sup>117, 118</sup> Además el modo de vibración del CO que vemos (alrededor de  $2000 \text{ cm}^{-1}$ ) es típico del CO adsorbido *on top* sobre la superficie metálica del rutenio. Las vibraciones típicas<sup>119</sup> del CO sobre  $\text{RuO}_2$  se encuentran en  $2130 \text{ cm}^{-1}$  y  $2086 \text{ cm}^{-1}$ .

Nuestros resultados también señalan cómo el formaldehído se estabiliza en superficies recubiertas con oxígeno, lo que no ocurría cuando exponíamos metanol a superficies limpias de rutenio. A pesar de que el formaldehído se ha detectado en superficies recubiertas con oxígeno, siempre ha sido a bajas temperaturas<sup>41</sup> y no a 300 K, temperatura a la que hemos realizado todos nuestros experimentos. Por otra parte, parece que las exposiciones continuas a oxígeno a presiones relativamente altas, estabilizan los intermedios de reacción y además si la superficie tiene defectos, se abre un nuevo camino de reacción en los escalones, donde el formaldehído reacciona con el oxígeno produciendo formiato.

Como ya argumentamos en el Capítulo 4, la descomposición del metanol implica dos caminos de reacción: la deshidrogenación y la ruptura del enlace C-O. En el caso de la coadsorción también es así, y de hecho podemos reconocer fácilmente efectos de bloqueo en la superficie a medida que la reacción tiene lugar. Concretamente en las Figuras 5.1 y 5.4 se puede observar cómo a medida que aumenta la exposición y después de un aumento inicial, las intensidades de todas las bandas decrecen y en algunos casos, llegan a desaparecer. Esta disminución de la intensidad puede atribuirse a que las especies adsorbidas son desplazadas por especies atómicas, resultado de la propia reacción. Estas especies atómicas son en su mayor parte carbono atómico originado en la ruptura del enlace C-O. Las especies carbonáceas que se producen durante esta ruptura son muy estables y van ocupando la superficie, desplazando al resto de especies moleculares. La pregunta que surge inmediatamente está relacionada con la posibilidad de que fuera el oxígeno atómico

la especie que estuviera desplazando al resto, ya que los experimentos de coadsorci3n los realizamos a altas exposiciones de ox3geno. Pero nuevamente, y como ya se discuti3 en el cap3tulo anterior, experimentos de coadsorci3n de ox3geno y CO demuestran que no es as3. Lo mismo ocurre con el hidr3geno, que tambi3n queda descartado como elemento desplazante vistos los resultados de coadsorci3n de H y CO mostrados en el Cap3tulo 4. De hecho hay trabajos<sup>102,120</sup> que han comprobado que a altos recubrimientos en Ru(0001) el H y el O coexisten con el CO.

Caben otras interpretaciones posibles en la banda que tentativamente hemos asignado al formil. Esta banda no aparece en los espectros de las superficies con defectos, lo que puede interpretarse como que la deshidrogenaci3n de formaldeh3do a formil se ve frustrada, en parte, por el la formaci3n de formiato. Nuestros argumentos a favor de asignar esta banda al formil son los siguientes: trabajos recientes que combinan c3lculos te3ricos<sup>86</sup> con observaciones experimentales, demuestran que el la configuraci3n  $\eta^1$ -HCO (configuraci3n que implica que el formil est3 enlazado al rutenio a trav3s del carbono) no es estable y evoluciona a una configuraci3n  $\eta^2$  (configuraci3n en la que el formil est3 unido al rutenio a trav3s del carbono y del ox3geno). Al calentar a 180 K, parte del  $\eta^1$ -HCO se descompone en forma de CO y parte pasa a la configuraci3n  $\eta^2$ -HCO. En este trabajo se considera que a partir de los 170 K la especie de formil en Ru(0001) no son estables y se descomponen en CO e H. Pero, no se est3 considerando el efecto de estabilizaci3n que se produce al coadsorber el metanol con ox3geno. De hecho, nosotros consideramos la posibilidad de que la capa adsorbida de ox3geno en forma de  $(2 \times 1)$  limite las posibilidades de que el formil est3 adsorbido en configuraci3n de enlace m3ltiple ( $\eta^2$ ). El formil m3s bien estar3a adsorbido con un enlace simple, configuraci3n  $\eta^1$ , estabilizado por los 3tomos de ox3geno vecinos. Adem3s la gran intensidad de la banda asociada parece indicar que el formil estar3a adsorbido en una configuraci3n vertical.

Aun as3, se puede asignar esta banda, como ya han hecho otros autores,<sup>87</sup> al CO adsorbido en una posici3n diferente a la *on top*. Esta posici3n es la *hollow*. Nosotros descartamos esta simetr3a de adsorci3n, puesto que en muchos casos esta banda *domina* en la regi3n de los  $2000\text{ cm}^{-1}$ , y resulta dif3cil explicar un mecanismo por el cual el CO no sea principalmente adsorbido *on top*, posici3n 3sta m3s favorable energ3ticamente. Por otra parte, al coadsorber metanol y ox3geno y tal y como muestran los espectros de la Figura 5.1, la banda se desplaza. En las exposiciones iniciales se desplaza hacia mayores n3meros de onda, para luego volver hacia menores n3meros de onda. El cambio en el n3mero de onda se debe al cambio de interacciones producidas por las mol3culas vecinas adsorbidas,

como ya se explicó anteriormente. Comparando esta banda, con la banda que aparece al coadsorber CO y oxígeno, banda que asignamos al CO *hollow* (Capítulo 4, Figura 4.8), comprobamos que el comportamiento es diferente. En el caso de la coadsorción de CO y oxígeno, la banda no se desplaza al aumentar la exposición. Este hecho concuerda con que el CO comienza a ocupar las posiciones *fcc hollow* cuando ya se han ocupado las posiciones *on top*, en una celda  $(2 \times 2)$ . La posibilidad de que cambie el entorno local (las moléculas vecinas adsorbidas) y por tanto el número de onda, es bastante limitada teniendo en cuenta lo ajustado de la celda  $(2 \times 2)$ -(CO+O).

## 5.5 Conclusiones

Hemos mostrado que durante la coadsorción de metanol y oxígeno a presiones y exposiciones relativamente altas y a temperatura ambiente, se activan nuevos caminos de reacción en las superficies con defectos de Ru(0001) en comparación con sus homólogas planas. En superficies que han sido bombardeadas a altas dosis, el formaldehído se oxida a formiato en los escalones de la superficie. En estas superficies con defectos, tan solo se detecta metoxi y formaldehído, lo que hace pensar que en un entorno con defectos, el metoxi se estabiliza y el formaldehído evoluciona a formiato. Por el contrario, en experimentos similares de coadsorción realizados sobre superficies planas, se obtiene como producto final el CO adsorbido en posición *on top*, junto a formaldehído y formil, aunque en este caso el formaldehído no se oxida a formiato. Una evidencia más de que el precursor del formiato es el formaldehído en las superficies con defectos, se obtiene de los experimentos de coadsorción de formaldehído y oxígeno. Además, proponemos el posible papel de los efectos de *steering*, inducidos por el oxígeno adsorbido en los escalones de la superficie sobre las moléculas dipolares de metanol que llegan a la superficie, como posible mecanismo del aumento de la reactividad química debido a los defectos (escalones en su mayor parte).



## Capítulo 6

# Conclusiones

A continuación se exponen las principales conclusiones de este trabajo:

### **Adsorción de metanol sobre superficies de Ru(0001).**

En la primera parte de este trabajo (Capítulo 4), hemos estudiado la adsorción de metanol sobre superficies de Ru(0001) planas y con defectos, generados estos últimos mediante bombardeo iónico. Los experimentos se han llevado a cabo a temperatura ambiente y a presiones y exposiciones continuas relativamente altas (desde 5 L hasta  $10^7$  L).

- En el caso de la adsorción de metanol en superficies planas podemos concluir lo siguiente:
  - La descomposición del metanol se realiza por dos caminos, el de deshidrogenación ordinario y otro que implica la ruptura del enlace C-O. El camino de la deshidrogenación es el más rápido, el que predomina en los estados iniciales de exposición y deja la superficie poblada de moléculas de CO, el producto final. Hemos mostrado evidencias, además, de la existencia de un segundo camino de reacción en la descomposición del metanol: la ruptura del enlace C-O, sobre cuya existencia hay discrepancias en la literatura. Es un camino más lento que el de deshidrogenación y sus productos finales son el carbono atómico, el oxígeno atómico y el hidrógeno. De estos productos, el oxígeno y el carbono van recubriendo la superficie y desplazando al CO (producto final de la deshidrogenación), puesto que son más estables. Por ello este último camino domina en los estadios finales de exposición. El estado de saturación consiste en una



capa superficial de CO coadsorbida con carbono y oxígeno atómico, de simetría  $(2 \times 2)$ .

- También hemos demostrado que la ruptura del enlace C-O tiene lugar en alguno de los intermedios de reacción de la deshidrogenación de metanol ( $\text{CH}_x$ ,  $x=1,2,3$ ), pero en ningún caso se produce en la propia molécula de CO, ya que también hemos comprobado que la molécula de CO no se disocia sobre una superficie plana de Ru(0001) a temperatura ambiente.
- No hemos detectado ningún intermedio de la reacción como podría ser formil o formaldehído. No descartamos que los haya, pero si así fuera su tiempo de vida en la superficie sería muy pequeño y por tanto no detectable con las técnicas utilizadas.
- Comparando los resultados obtenidos en la superficie plana con la superficie con defectos concluimos que:
  - Las superficies con defectos, generados por bombardeo iónico, están caracterizadas por tener múltiples escalones a lo largo de las tres direcciones cristalográficas, separados en promedio por unas 5 distancias interatómicas.
  - Los defectos no estabilizan intermedios ni abren nuevos caminos de descomposición de metanol.
  - Sí existen indicios de que los defectos aceleran la cinética de descomposición del metanol, tanto en la deshidrogenación como en la ruptura del enlace C-O.
  - El papel de los defectos en la modificación de una superficie en cuanto a su reactividad química es cualitativamente diferente dependiendo del metal en cuestión, como hemos comprobado al comparar la descomposición de metanol en superficies de Ru(0001) y Pt(111).

### **Coadsorción de metanol y oxígeno sobre superficies de Ru(0001).**

En este segundo bloque de experimentos hemos estudiado la coadsorción de oxígeno y metanol sobre superficies planas y con defectos de Ru(0001). Hemos realizado los experimentos en condiciones análogas a la absorción de metanol puro.

- En las superficies planas concluimos que:

- El oxígeno estabiliza intermedios de reacción de la descomposición de metanol. Comprobamos que en la superficie están adsorbidos formaldehído y formil.
- En las superficies con defectos:
  - Se produce una mayor adsorción de oxígeno en las superficies con defectos. Además comprobamos que este oxígeno es activo, en cuanto a su disponibilidad a formar parte de reacciones en la superficie.
  - El oxígeno, junto con los defectos, estabilizan otros intermedios de la deshidrogenación de metanol. En este caso el intermedio observado es el metoxi. En cambio, no se detectan otros intermedios de reacción (formaldehído y formil).
  - Además, la combinación de oxígeno y defectos abre un nuevo camino de reacción que es la formación de formiato. El formiato se produce por la oxidación de formaldehído en los escalones de la superficie.
  - Proponemos un mecanismo de *steering* como mecanismo adicional para la formación del formiato, consistente en la llegada de metanol preferentemente a los escalones de la superficie. Es un mecanismo mediado por fuerzas dipolo-dipolo entre el metanol (en fase gas) y el oxígeno superficial que se encuentra adsorbido preferentemente en los escalones.



# Lista de acrónimos y fórmulas químicas

Símbolo	Descripción
AES	Espectroscopía de electrones Auger
AFC	Pila de combustible alcalina
AFM	Microscopio de fuerzas atómicas
ATR	Espectroscopía de reflectancia atenuada
DMFC	Pilas de combustible de metanol directas
DFT	Teoría del funcional de la densidad
$E_C$	Energía cinética
$E_F$	Energía del nivel de Fermi
<i>fcc</i>	Red cubica centrada en las caras
FIR	Infrarrojo lejano
FT-IRAS	Espectroscopía de reflexión-absorción de infrarrojo de transformada de Fourier
FWHM	Anchura a media altura
<i>hcp</i>	Red hexagonal compacta
IMFC	Pilas de combustible de metanol indirectas
IR	Infrarrojo
IRAS	Espectroscopía de reflexión-absorción de infrarrojo
LEED	Difracción de electrones de baja energía
MC	Monocapa
MIR	Infrarrojo medio
NIR	Infrarrojo cercano
$p$	Momento dipolar

Símbolo	Descripción
PEMFC	Pilas de combustible de membrana polimérica
PM-IRAS	Espectroscopía de reflexión-absorción de infrarrojo modulada en polarización
Pt	Platino
QMS	Cuadrupolo de masas
Ru	Rutenio
RX	Rayos X
TPD	Desorción térmica programada
UHV	Ultra-alto vacío
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X
CH <sub>3</sub> OH	Metanol
CH <sub>3</sub> O	Metoxi
CH <sub>2</sub> O	Formaldehído
HCO	Formil
CH <sub>x</sub> , $x=1, 2, 3$	Especies carbonáceas
HCOO	Formiato
CO	Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
$\theta$	Recubrimiento

# Referencias

- [1] G. A. Somorjai y Y. Li, *Impact of surface chemistry*, PNAS, 108 (3) (2011) 917–924.
- [2] S. F. Bent, J. S. Kachian, J. C. F. Rodríguez-Reyes y A. V. Teplyakov, *Tuning the reactivity of semiconductor surfaces by functionalization with amines of different basicity*, PNAS, 108(3) (2011) 956–960.
- [3] S. P. Mohanty y E. Kougiannos, *Biosensors: a tutorial review*, Potentials, IEEE, 25 (2) (2006) 35–40.
- [4] R. M. Yusop, A. Unciti-Broceta, E. M. V. Johansson, R. M. Sánchez-Martín y M. Bradley, *Palladium-mediated intracellular chemistry*, Nat. Chem., 3 (2011) 239–243.
- [5] V. Barranco, N. Carmona, J. C. Galván, M. Grobelny, L. Kwiatkowski y M. A. Villegas, *Electrochemical study of tailored sol-gel thin films as pre-treatment prior to organic coating for AZ91 magnesium alloy*, Prog. Org. Coat., 68 (4) (2010) 347–355.
- [6] T. Herranz, S. Rojas, F. J. Pérez-Alonso, M. Ojeda, P. Terreros y J. L. G. Fierro, *Genesis of iron carbides and their role in the synthesis of hydrocarbons from synthesis gas*, J. Catal., 243 (1) (2006) 199–211.
- [7] E. van Steen y M. Claeys, *Fischer-Tropsch Catalysts for the Biomass-to-Liquid (BTL)-Process*, Chem. Eng. Technol., 31 (5) (2008) 655–666.
- [8] S. J. Benkovic y S. Hammes-Schiffer, *A Perspective on Enzyme Catalysis*, Science, 301 (5637) (2003) 1196–1202.
- [9] A. L. Linsebigler, G. Lu y J. T. Yates, *Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*, Chem. Rev., 95 (3) (1995) 735–758.
- [10] B. C. H. Steele y A. Heinzl, *Materials for fuel-cell technologies*, Nature, 414 (2001) 345–352.
- [11] C. Roth. *Structural and electrochemical characterization of carbon-supported Pt-Ru and Pt-Ru-W catalyst for PEM fuel cell applications*. PhD thesis, Institute for Material Science, Darmstadt University of Technology.
- [12] G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis* (1994).
- [13] I. Langmuir, *The mechanism of the catalytic action of platinum in the reactions  $2CO + O_2 = 2CO_2$  and  $2H_2 + O_2 = 2H_2O$* , Trans. Faraday Soc., 17 (1922) 621.

- [14] T. Engel y G. Ertl, *A molecular beam investigation of the catalytic oxidation of CO on Pd (111)*, J. Chem. Phys., 69 (3) (1978) 1267–1281.
- [15] M. Xi y B. E. Bent, *Reaction of deuterium atoms with cyclohexane on copper (111): hydrogen abstraction reactions by Eley-Rideal mechanisms*, J. Phys. Chem., 97 (16) (1993) 4167–4172.
- [16] B. E. Bent, *Mimicking Aspects of Heterogeneous Catalysis: Generating, Isolating, and Reacting Proposed Surface Intermediates on Single Crystals in Vacuum*, Chem. Rev., 96 (4) (1996) 1361–1390.
- [17] P. Stoltze y J.K. Nørskov, *An interpretation of the high-pressure kinetics of ammonia synthesis based on a microscopic model*, J. Catal., 110 (1) (1988) 1–10.
- [18] S. Dahl, J. Sehested, C. J. H. Jacobsen, E. Törnqvist y I. Chorkendorff, *Surface science based microkinetic analysis of ammonia synthesis over ruthenium catalysts*, J. Catal., 192 (2) (2000) 391–399.
- [19] G. Ertl, M. Huber, S. B. Lee, Z. Paál y M. Weiss, *Interactions of nitrogen and hydrogen on iron surfaces*, Appl. Surf. Sci., 8 (4) (1981) 373–386.
- [20] G. Ertl, S. B. Lee y M. Weiss, *Adsorption of nitrogen on potassium promoted Fe(111) and (100) surfaces*, Surf. Sci., 114 (1982) 527–545.
- [21] G. Rupprechter y C. Weilach, *Spectroscopic studies of surface-gas interactions and catalyst restructuring at ambient pressure: mind the gap!*, J. Phys. Condens. Matter, 20 (18) (2008) 184019.
- [22] Y. K. Kim, G. A. Morgan y J. T. Yates, *Role of Atomic Step Defect Sites on the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide: Comparison between Ru(001) and Ru(109) Single-Crystal Surfaces*, J. Phys. Chem. C, 111 (8) (2007) 3366–3368.
- [23] S. Schauer mann, J. Hoffmann, V. Johánek, J. Hartmann, J. Libuda y H. J. Freund, *Catalytic Activity and Poisoning of Specific Sites on Supported Metal Nanoparticles*, Angew. Chem. Int. Ed., 41 (14) (2002) 2532–2535.
- [24] K. D. Gibson y L. H. Dubois, *Step effects in the thermal decomposition of methanol on Pt(111)*, Surf. Sci., 233 (1-2) (1990) 59–64.
- [25] I. Matolinova, V. Johánek, J. Myslivecek, K. C. Prince, T. Skala, M. Skoda, N. Tsud, M. Vorkhta y V. Matolin, *CO and methanol adsorption on (2x1)Pt(110) and ion-eroded Pt(111) model catalysts*, Surf. Interface Anal., 43 (10) (2011) 1325–1331.
- [26] J. L. Davis y M. A. Barteau, *Decarbonylation and decomposition pathways of alcohols on Pd(111)*, Surf. Sci., 187 (2-3) (1987) 387–406.
- [27] M. Borasio, O. Rodríguez de la Fuente, G. Rupprechter y H. J. Freund, *In Situ Studies of Methanol Decomposition and Oxidation on Pd(111) by PM-IRAS and XPS Spectroscopy*, J. Phys. Chem. B, 109 (38) (2005) 17791–17794.
- [28] A. Berko, T. I. Tarnoczi y F. Solymosi, *Interaction of CH<sub>3</sub>OH with K-dosed Rh(111) surfaces at 300 K*, Surf. Sci., 189-190 (0) (1987) 238–244.

- 
- [29] K. Habermehl-Cwirzen, J. Lahtinen y P. Hautojarvi, *Methanol on Co(001): XPS, TDS, WF and LEED results*, Surf. Sci., 598 (1-3) (2005) 128–135.
- [30] S. L. Miles, S. L. Bernasek y J. L. Gland, *Adsorption and decomposition of methanol on molybdenum(100): effects of surface oxidation*, J. Phys. Chem., 87 (9) (1983) 1626–1630.
- [31] J. Hrbek, R. A. DePaola y F. M. Hoffmann, *The interaction of methanol with Ru(001)*, J. Chem. Phys., 81 (6) (1984) 2818–2827.
- [32] A. A. Deckert, J. L. Brand, C. H. Mak, B. G. Koehler y S. M. George, *The decomposition of methanol on Ru(001) studied using laser induced thermal desorption*, J. Chem. Phys., 87 (4) (1987) 1936–1947.
- [33] T. Sasaki, Y. Itai y Y. Iwasawa, *Real-time observation of the dehydrogenation processes of methanol on clean Ru(001) and Ru(001)–p(2×2)–O surfaces by a temperature-programmed electron-stimulated desorption ion angular distribution/time-of-flight system*, Surf. Sci., 443 (1-2) (1999) 44–56.
- [34] R. B. Barros, A. R. Garcia y L. M. Ilharco, *The Decomposition Pathways of Methanol on Clean Ru(0001), Studied by Reflection-Absorption Infrared Spectroscopy (RAIRS)*, J. Phys. Chem. B, 105 (45) (2001) 11186–11193.
- [35] R. B. Barros, A. R. Garcia y L. M. Ilharco, *Reactivity of methanol on clean Ru(0 0 1) studied by RAIRS: effect of deuterium substitution*, Surf. Sci., 532-535 (2003) 185–190.
- [36] R. B. Barros, A. R. Garcia y L. M. Ilharco, *Experimental evidence for methoxide geometry on clean Ru(0 0 1)*, Surf. Sci., 572 (2-3) (2004) 277–282.
- [37] A. S. S. Pinto, R. B. Barros, M. N. D. S. Cordeiro, J. A. N. F. Gomes, A. R. Garcia y L. M. Ilharco, *Fermi resonance coupling in the C-H stretching region of methoxide adsorbed on clean Ru(0 0 1): a combined RAIRS and theoretical study*, Surf. Sci., 566-568 (Part 2) (2004) 965–970.
- [38] P. Gazdzicki, P. Uvdal y P. Jakob, *Adsorption of intact methanol on Ru(0001)*, J. Chem. Phys., 130 (22) (2009) 224703.
- [39] P. Gazdzicki y P. Jakob, *Reactions of Methanol on Ru(0001)*, J. Phys. Chem. C, 114 (6) (2010) 2655–2663.
- [40] R. B. Barros, A. R. Garcia y L. M. Ilharco, *A RAIRS study of the methanol decomposition on oxygen precovered Ru(0001)*, Surf. Sci., 502-503 (0) (2002) 156–163.
- [41] R. B. Barros, A. R. Garcia y L. M. Ilharco, *Effect of Oxygen Precoverage on the Reactivity of Methanol on Ru(001) Surfaces*, J. Phys. Chem. B, 108 (15) (2004) 4831–4839.
- [42] R. B. Barros, A. R. Garcia y L. M. Ilharco, *Adsorption of [D2]Methanol on Ru(001)-O Surfaces: The Influence of Preadsorbed Oxygen on the Methoxide Geometry*, ChemPhysChem, 6 (7) (2005) 1299–1306.



- [43] A. Nanci, J. D. Wuest, L. Peru, P. Brunet, V. Sharma, S. Zalzal y M. D. McKee, *Chemical modification of titanium surfaces for covalent attachment of biological molecules*, Journal of Biomedical Materials Research, 40 (2) (1998) 324–335.
- [44] D. E. Bergbreiter, *Chemically Modified Surfaces in Catalysis* (1982), chapter 2, págs. 1–8.
- [45] D. Strmcnik, M. Escudero-Escribano, K. Kodama, V. R. Stamenkovic, A. Cuesta y N. M. Markovic, *Enhanced electrocatalysis of the oxygen reduction reaction based on patterning of platinum surfaces with cyanide*, Nat. Chem., 2 (2010) 880–885.
- [46] W. H. Heise y B. J. Tatarchuk, *Thiophene adsorption on clean and sulfur precovered Ru(0001)*, Surf. Sci., 207 (2-3) (1989) 297–322.
- [47] M. Mavrikakis y M. A. Barteau, *Oxygenate reaction pathways on transition metal surfaces*, J. Mol. Catal. A: Chem., 131 (1-3) (1998) 135–147.
- [48] I. E. Wachs y R. J. Madix, *The oxidation of methanol on a silver (110) catalyst*, Surf. Sci., 76 (2) (1978) 531–558.
- [49] M. Bowker y R. J. Madix, *XPS, UPS and thermal desorption studies of alcohol adsorption on Cu(110): I. Methanol*, Surf. Sci., 95 (1) (1980) 190–206.
- [50] M. Endo, T. Matsumoto, J. Kubota, K. Domen y C. Hirose, *Formation of Formate in the Deep Oxidation of Methanol on Pt(111) under UHV Condition Studied by IRAS*, J. Phys. Chem. B, 104 (20) (2000) 4916–4922.
- [51] W. S. Sim, P. Gardner y D. A. King, *Structure and Reactivity of the Surface Methoxy Species on Ag(111)*, J. Phys. Chem., 99 (43) (1995) 16002–16010.
- [52] J. P. Camplin y E. M. McCash, *A RAIRS study of methoxy and ethoxy on oxidised Cu(100)*, Surf. Sci., 360 (1996) 229–241.
- [53] D. A. Outka y R. J. Madix, *Broensted basicity of atomic oxygen on the gold(110) surface: reactions with methanol, acetylene, water, and ethylene*, JACS, 109 (6) (1987) 1708–1714.
- [54] M. Lindroos, H. Pfnür, G. Held y D. Menzel, *Adsorbate induced reconstruction by strong chemisorption: Ru(001)-p(2x2)-O*, Surf. Sci., 222 (2-3) (1989) 451–463.
- [55] T. E. Madey, H. A. Engelhardt y D. Menzel, *Adsorption of oxygen and oxidation of CO on the ruthenium (001) surface*, Surf. Sci., 48 (2) (1975) 304–328.
- [56] H. Pfnür, G. Held, M. Lindroos y D. Menzel, *Oxygen induced reconstruction of a close-packed surface: A LEED IV study on Ru(001)-p(2 x 1)O*, Surf. Sci., 220 (1) (1989) 43–58.
- [57] J. Hrbek, R. de Paola y F. M. Hoffmann, *The interaction of methanol with modified Ru(001) surfaces: The effects of oxygen and potassium*, Surf. Sci., 166 (2-3) (1986) 361–376.
- [58] H. S. Taylor. A theory of the catalytic surface. In *Proc. R. Soc. Lond.*, volume A, 108, págs. 105–11, 1925.

- 
- [59] L. Vattuone, L. Savio y M. Rocca, *Bridging the structure gap: Chemistry of nanostructured surfaces at well-defined defects*, Surf. Sci. Rep., 63 (3) (2008) 101–168.
- [60] T. Zubkov, G. A Morgan Jr., J.T Yates Jr., O. Khlert, M. Lisowski, R. Schillinger, D. Fick y H. J. Jnsch, *The effect of atomic steps on adsorption and desorption of CO on Ru(109)*, Surf. Sci., 526 (1-2) (2003) 57–71.
- [61] M. H. Koch, P. Jakob y D. Menzel, *The influence of steps on the water-formation reaction on Ru(001)*, Surf. Sci., 367 (3) (1996) 293–306.
- [62] P. Dudin, A. Barinov, M. Dalmiglio, L. Gregoratti, M. Kiskinova, A. Goriachko y H. Over, *Nanoscale morphology and oxidation of ion-sputtered Rh(110) and Ru(0001)*, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., 166-167 (0) (2008) 89–93.
- [63] Z. Sljivancanin y B. Hammer, *CO oxidation on fully oxygen covered Ru(0001): Role of step edges*, Phys. Rev. B, 81 (2010) 121413.
- [64] O. Rodríguez de la Fuente, M. Borasio, P. Galletto, G. Rupprechter y H. J. Freund, *The influence of surface defects on methanol decomposition on Pd(111) studied by XPS and PM-IRAS*, Surf. Sci., 566-568, Part 2 (0) (2004) 740–745.
- [65] C. J. Weststrate, W. Ludwig, J. W. Bakker, A. C. Gluhoi y B. E. Nieuwenhuys, *Methanol Decomposition and Oxidation on Ir(111)*, J. Phys. Chem. C, 111 (21) (2007) 7741–7747.
- [66] Y. K. Kim, G. A. Morgan Jr. y J. T. Yates Jr., *Site-specific dissociation of N<sub>2</sub> on the stepped Ru(1 0 9) surface*, Surface Science, 598 (2005) 14–21.
- [67] B. Hammer, *Adsorption, diffusion, and dissociation of NO, N and O on flat and stepped Ru(0001)*, Surf. Sci., 459 (3) (2000) 323–348.
- [68] S. Vendelbo, M. Johansson, D. Mowbray, M. Andersson, F. Abild-Pedersen, J. Nielsen, J. Nørskov y I. Chorkendorff, *Self Blocking of CO Dissociation on a Stepped Ruthenium Surface*, Top. Catal., 53 (2010) 357–364.
- [69] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solid Materials* (Springer, 1995).
- [70] V. Navarro. *Estudio de las propiedades mecánicas de superficies de Au y TiO<sub>2</sub> mediante microscopía de fuerzas*. PhD thesis, Universidad Complutense de Madrid. Facultad de C.C. Físicas, 2009.
- [71] O. Rodríguez de la Fuente. *Defectos superficiales en Au(001) generados mediante bombardeo iónico y nanoindentación*. PhD thesis, Universidad Complutense de Madrid. Facultad de C.C. Físicas, 2002.
- [72] G. A. Somorjai, *Fundamentos de química de superficies* (Editorial Alhambra, 1975).
- [73] M. Horn von Hoegen, Z. Kristallogr., 214 (1999) 591–629.
- [74] D. P. Woodruff y T. A. Delchar, *Modern Techniques of Surface Science* (Editorial Cambridge University Press, 1994).

- [75] H. Kuzmany, *Solid-State Spectroscopy* (Springer, 1998).
- [76] W. Suëtaka, *Surface Infrared and Raman Spectroscopy. Methods and Applications* (Plenum Press, 1995).
- [77] H. Günzler, *IR Spectroscopy* (Wiley-VCH, 2002).
- [78] H. Kim, K. M. Kosuda, R. P. Van Duyne y P. C. Stair, *Resonance Raman and surface- and tip-enhanced Raman spectroscopy methods to study solid catalysts and heterogeneous catalytic reactions*, Chem. Soc. Rev., 39 (2010).
- [79] H. Pfnur, P. Feulner y D. Menzel, *The influence of adsorbate interactions on kinetics and equilibrium for CO on Ru(001). II. Desorption kinetics and equilibrium*, J. Chem. Phys., 79 (9) (1983) 4613–4623.
- [80] H. Pfnür, D. Menzel, F. M. Hoffmann, A. Ortega y A. M. Bradshaw, *High resolution vibrational spectroscopy of CO on Ru(001): The importance of lateral interactions*, Surf. Sci., 93 (2-3) (1980) 431–452.
- [81] S. Funk, M. Bonn, D. N. Denzler, Ch. Hess, M. Wolf y G. Ertl, *Desorption of CO from Ru(001) induced by near-infrared femtosecond laser pulses*, J. Chem. Phys., 112 (22) (2000) 9888–9897.
- [82] R. J. Behm, K. Christmann, G. Ertl y M. A. Van Hove, *Adsorption of CO on Pd(100)*, J. Chem. Phys., 73 (6) (1980) 2984–2995.
- [83] J. T. Yates Jr., C. H. F. Peden, J. E. Houston y D. W. Goodman, *Subsurface penetration of chemisorbed hydrogen isotopes into the Ru(0001) crystal surface*, Surf. Sci., 160 (1) (1985) 37–45.
- [84] B. Riedmüller, D. C. Papageorgopoulos, B. Berenbak, R. A. van Santen y A. W. Kleyn, Surf. Sci., (2-3) 323–336.
- [85] I. M. Ciobica, A. W. Kleyn y R. A. Van Santen, *Adsorption and Coadsorption of CO and H on Ruthenium Surfaces*, J. Phys. Chem. B, 107 (1) (2003) 164–172.
- [86] G. A. Morgan, D. C. Sorescu, T. Zubkov y J. T. Yates, *The Formation and Stability of Adsorbed Formyl as a Possible Intermediate in Fischer-Tropsch Chemistry on Ruthenium*, J. Phys. Chem. B, 108 (11) (2004) 3614–3624.
- [87] A. Schiffer, P. Jakob y D. Menzel, *The  $(2\text{CO} + \text{O})(2 \times 2)\text{Ru}(001)$  layer: preparation, characterization, and analysis of interaction effects in vibrational spectra*, Surf. Sci., 389 (1-3) (1997) 116–130.
- [88] J. T. Grant y T. W. Haas, *A study of Ru(0001) and Rh(111) surfaces using LEED and Auger electron spectroscopy*, Surf. Sci., 21 (1) (1970) 76–85.
- [89] D. W. Goodman y J. M. White, *Measurement of active carbon on ruthenium (110): Relevance to catalytic methanation*, Surf. Sci., 90 (1) (1979) 201–203.

- [90] J. E. Houston, D. E. Peebles y D. W. Goodman, *Auger line shape studies of carbon species on Rh and Ni surfaces*, J. Vac. Sci. Technol., A, 1 (2) (1983) 995–999.
- [91] J. Lahiri, T. Miller, L. Adamska, I. I. Oleynik y M. Batzill, *Graphene Growth on Ni(111) by Transformation of a Surface Carbide*, Nano Lett., 11 (2) (2011) 518–522.
- [92] O. Rodríguez de la Fuente, M. A. González y J. M. Rojo, *Ion bombardment of reconstructed metal surfaces: From two-dimensional dislocation dipoles to vacancy pits*, Phys. Rev. B, 63 (8) (2001) 085420.
- [93] E. Carrasco, O. Rodríguez de la Fuente, M. A. González y J. M. Rojo, *Characterising and controlling surface defects*, Eur. Phys. J. B, 40 (4) (2004) 421–426.
- [94] J. Greeley y M. Mavrikakis, *A First-Principles Study of Methanol Decomposition on Pt(111)*, JACS, 124 (24) (2002) 7193–7201.
- [95] B. A. Sexton, *Methanol decomposition on platinum (111)*, Surf. Sci., 102 (1) (1981) 271–281.
- [96] H. Hopster y H. Ibach, *Adsorption of CO on Pt(111) and Pt 6(111) x (111) studied by high resolution electron energy loss spectroscopy and thermal desorption spectroscopy*, Surf. Sci., 77 (1) (1978) 109–117.
- [97] G. Ertl, M. Neumann y K. M. Streit, *Chemisorption of CO on the Pt(111) surface*, Surf. Sci., 64 (2) (1977) 393–410.
- [98] H. Steininger, S. Lehwald y H. Ibach, *On the adsorption of CO on Pt(111)*, Surf. Sci., 123 (2-3) (1982) 264–282.
- [99] E. Carrasco, A. Aumer, M. A. Brown, R. Dowler, I. Palacio, S. Song y M. Sterrer, *Infrared spectra of high coverage CO adsorption structures on Pt(111)*, Surf. Sci., 604 (2010) 1320–1325.
- [100] R. M. Rioux, A. L. Marsh, J. S. Gaughan y G.A. Somorjai, *Oxidation and reforming reactions of CH<sub>4</sub> on a stepped Pt(5 5 7) single crystal*, Catal. Today, 123 (2007) 265–275.
- [101] A. Büttcher, H. Niehus, S. Schwegmann, H. Over y G. Ertl, *CO Oxidation Reaction over Oxygen-Rich Ru(0001) Surfaces*, J. Phys. Chem. B, 101 (51) (1997) 11185–11191.
- [102] P. Jakob y A. Schiffer, *Coadsorbate effects on adsorbate vibrational properties*, Surf. Sci., 603 (8) (2009) 1135–1144.
- [103] W. J. Mitchell, J. Xie, T. A. Jachimowski y W. H. Weinberg, *Carbon Monoxide Hydrogenation on the Ru(001) Surface at Low Temperature Using Gas-Phase Atomic Hydrogen: Spectroscopic Evidence for the Carbonyl Insertion Mechanism on a Transition Metal Surface*, JACS, 117 (9) (1995) 2606–2617.
- [104] C. B. Dane, D. R. Lander, R. F. Curl, F. K. Tittel, Y. Guo, M. I. F. Ochsner y C. B. Moore, *Infrared flash kinetic spectroscopy of HCO*, J. Chem. Phys., 88 (4) (1988) 2121–2128.
- [105] S. Zeljko y B. Hammer, *CO oxidation on fully oxygen covered Ru(0001): Role of step edges*, Phys. Rev. B, 81 (2010) 121413.

- [106] *Technical Proceedings of the 2002 International Conference on Computational Nanoscience and Nanotechnology (Chapter 8: Extended-Scale Atomistics) Effects of Steering in Metal Epitaxial Growth* J. Amar and J. Yu, number 163 - 165, University of Toledo, US, 2002.
- [107] S. van Dijken, L. C. Jorritsma y B. Poelsema, *Steering-Enhanced Roughening during Metal Deposition at Grazing Incidence*, Phys. Rev. Lett., 82 (1999) 4038–4041.
- [108] J. Seo, H. Y. Kim y J. S. Kim, *Steering effects on growth instability during step-flow growth of Cu on Cu(1,1,1 $\bar{7}$ )*, Phys. Rev. B, 71 (2005) 075414.
- [109] C. Stampfl y M. Scheffler, *Theoretical study of O adlayers on Ru(0001)*, Phys. Rev. B, 54 (1996) 2868–2872.
- [110] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics* (Taylor & Francis, 2005, London).
- [111] J. Israelachvili, *Intermolecular & Surface Forces* (Academic Press, 1991).
- [112] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, p-462 (Wiley, 1971).
- [113] L. Surnev, G. Rangelov y G. Bliznakov, *Interaction of oxygen with a Ru(001) surface*, Surf. Sci., 159 (2-3) (1985) 299–310.
- [114] K. Wandelt, J. Hulse y J. Küppers, *Site-selective adsorption of xenon on a stepped Ru(0001) surface*, Surf. Sci., 104 (1) (1981) 212–239.
- [115] R. Miranda, S. Daiser, K. Wandelt y G. Ertl, *Thermodynamics of xenon adsorption on Pd(s)[8(100) x (110)]: From steps to multilayers*, Surf. Sci., 131 (1) (1983) 61–91.
- [116] C. Stampfl, S. Schwegmann, H. Over, M. Scheffler y G. Ertl, *Structure and Stability of a High-Coverage (1x1) Oxygen Phase on Ru(0001)*, Phys. Rev. Lett., 77 (1996) 3371–3374.
- [117] H. Over, Y. D. Kim, A. P. Seitsonen, S. Wendt, E. Lundgren, M. Schmid, P. Varga, A. Morgante y G. Ertl, *Atomic-Scale Structure and Catalytic Reactivity of the RuO<sub>2</sub>(110) Surface*, Science, 287 (5457) (2000) 1474–1476.
- [118] Y. D. Kim, A. P. Seitsonen y H. Over, *The atomic geometry of oxygen-rich Ru(0001) surfaces: coexistence of (1x1)O and RuO<sub>2</sub>(110) domains*, Surf. Sci., 465 (2000) 1–8.
- [119] F. Gao, Y. Wang, Y. Cai y D. W. Goodman, *CO oxidation over Ru(0001) at near-atmospheric pressures: From chemisorbed oxygen to RuO<sub>2</sub>*, Surf. Sci., 603 (8) (2009) 1126–1134.
- [120] A. Schiffer, P. Jakob y D. Menzel, *Structure and lateral interactions in binary and ternary coadsorbate layers of O, H and CO on Ru(001)*, Surf. Sci., 465 (3) (2000) 198–210.